

OULUN SEUDUN  
AMMATTIKORKEAKOULU



Elina Kuvaja

## DIONEX DX-120 -IONIKROMATOGRAFIN MENETELMIEN VALIDOINTI

# **DIONEX DX-120 -IONIKROMATOGRAFIN MENETELMIEN VALIDOINTI**

Elina Kuvaja  
Opinnäytetyö  
Kevät 2013  
Laboratorioalan koulutusohjelma  
Oulun seudun ammattikorkeakoulu

## TIIVISTELMÄ

Oulun seudun ammattikorkeakoulu  
Laboratorioalan koulutusohjelma, laiteanalytiikka

---

Tekijä: Elina Kuvaja

Opinnäytetyön nimi: Dionex DX-120 –ionikromatografien menetelmien validointi

Työn ohjaaja: Eija Hakala,

Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: kevät 2013

Sivumäärä: 41 + 11 liitesivua

---

Työn tavoitteena oli kahden menetelmän validointi Nab Labs Oy:n laboratoriossa sijaitsevalle Dionex DX-120 -ionikromatografille. Laite on ollut käytössä jo pitkään, ja laitteen toimintakyvyn säilyminen oli hyödyllistä tarkistaa.

Teollisella menetelmällä määritetään kloridia, kloraattia, sulfaattia ja dikromaattia. Menetelmää ei ollut validoitu aikaisemmin. Validoinnissa tutkittiin mittausalueiden lineaarisuutta ja määritettiin toteamis- ja määrittämisrajat. Mittausarjoilla tutkittiin selektiivisyyttä, toistettavuutta ja uusittavuutta. Validointi onnistui kloridin, kloraatin ja sulfaatin osalta. Kloraatin määrittämisraja olisi voinut olla matalampi. Dikromaattimittauksen hajonta oli suurta, ja sen mittausalue jäi hyvin kapeaksi. Sertifioitu- ja vertailumateriaaleja tai vertailumenetelmää ei ollut käytössä, joten validointi jäi hieman vajaaksi.

Ympäristömenetelmä on käytössä laboratorion Metrohm-ionikromatografilla. Menetelmällä määritetään kloridia, bromidia ja sulfaattia. Validoinnissa tutkittiin, voiko menetelmää käyttää myös Dionex DX-120:lla. Menetelmässä käytettiin samaa eluentia ja ajo-olosuhteita kuin teollisessa menetelmässä. Myös validoitavat parametrit olivat samoja. Lisäksi mitattuja tuloksia verrattiin Metrohmilla mitattuihin. Menetelmällä saatiin molemmilla laitteilla samanlaisia tuloksia. Myös toistokeiden tulokset olivat hyviä kaikilla ioneilla.

Todettiin, että Dionex DX-120 toimii edelleen melko hyvin. Osa mittauksissa olleista ongelmista voi korjaantua eluentin koostumuksen muuttamisella tai kolonnin vaihdolla. Nykyisin saatavilla olevissa ionikromatografeissa on ominaisuuksia, jotka parantaisivat näidenkin menetelmien tuloksia. Uudempi suppressori ja gradienttiao-ominaisuus olisivat näissä menetelmissä hyödyllisimpiä.

---

Asiasanat: ionikromatografia, anioni, validointi, suppressori

# SISÄLTÖ

TIIVISTELMÄ.....	3
SISÄLTÖ.....	4
1 JOHDANTO.....	6
2 IONIKROMATOGRAFIN TOIMINTAPERIAATE.....	7
3 SUPPRESSORIT.....	9
3.1 Ensimmäiset suppressorit.....	9
3.2 Mikromembraanisuppressori.....	10
3.3 Modernit suppressorit.....	11
4 DIONEX DX-120.....	13
4.1 Tekniset tiedot.....	13
4.2 Laitteen käynnistäminen.....	13
5 VALIDOINTI.....	14
6 VALIDOINNIN SUORITUS.....	17
6.1 Teollinen menetelmä.....	19
6.1.1 Liuosten valmistaminen.....	19
6.1.2 Mittaukset.....	20
6.2 Ympäristömenetelmä.....	23
7 TEOLLISEN MENETELMÄN MITTAUSTULOKSET.....	26
7.1 Kalibrointisuorat.....	26
7.2 Retentioajat.....	26
7.3 Määritys- ja toteamisrajat.....	27
7.4 Selektiivisyys.....	28
7.5 Toistettavuus ja uusittavuus.....	28
7.5.1 Natriumkloridi.....	29
7.5.2 Natriumkloriatti.....	30
7.5.3 Natriumsulfaatti.....	31
7.5.4 Natriumdikromaatti.....	32
8 YMPÄRISTÖMENETELMÄN MITTAUSTULOKSET.....	33
8.1 Kalibrointisuorat.....	33
8.2 Retentioajat.....	33
8.3 Määritys- ja toteamisrajat.....	34
8.4 Tulosten vertaaminen Methromilla mitattuihin.....	35
8.5 Toistettavuus ja uusittavuus.....	36
8.5.1 Kloridi.....	36
8.5.2 Bromidi.....	37
8.5.3 Sulfaatti.....	38
9 POHDINTA.....	39

LÄHTEET .....	40
LIITTEET.....	41

# 1 JOHDANTO

Työn tavoitteena oli kahden ionikromatografisen menetelmän validointi Nab Labs Oy:lle. Käytetty ionikromatografi sijaitsee Nab Labs Oy:n laboratorion teollisella puolella, ja sillä analysoidaan päivittäin asiakastehtaalta tulevia näytteitä.

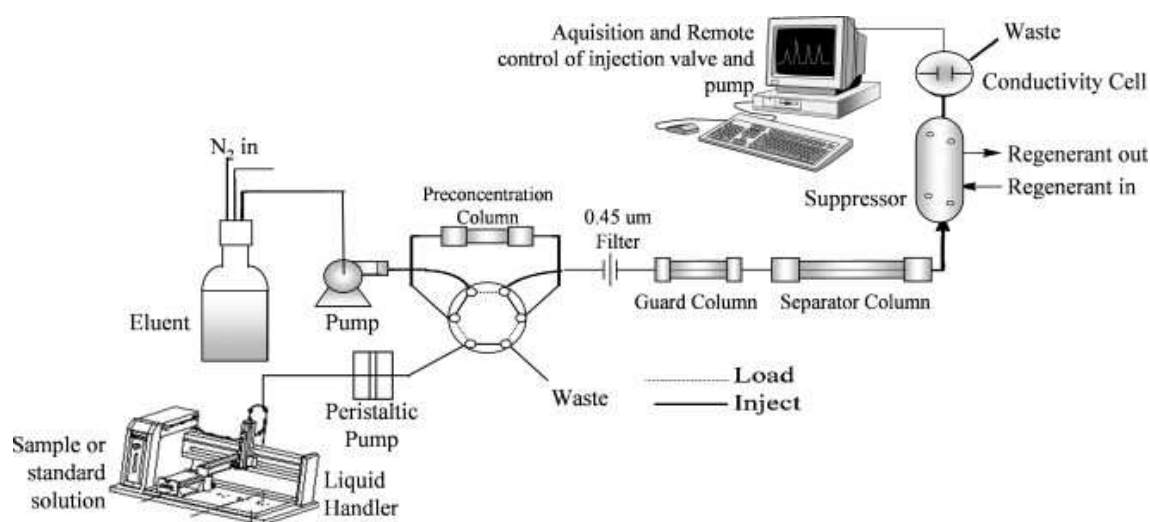
Dionex DX-120 -ionikromatografi on ollut käytössä jo yli kymmenen vuotta, ja oli hyödyllistä tarkistaa, vieläkö sillä mitattavat tulokset ovat luotettavia. Validoinnin eri osat kertovat laitteen toimintakyvystä ja sillä mitattujen tulosten luotettavuudesta.

Validoinnin ensimmäisenä osana oli päivittäiskäytössä oleva menetelmä, jolla mitataan kloridia, kloraattia, sulfaattia ja dikromaattia natriumyhdisteinä. Menetelmästä ei ole aikaisempia validointitietoja. Kalibrointi suoritetaan kuukausittain, ja tulosten luotettavuutta seurataan päivittäin mitattavalla kalibrointiliuksella.

Laboratoriossa on käytössä toinenkin ionikromatografi, jolla mitataan fluoridia, kloridia, bromidia ja sulfaattia ympäristövesinäytteistä. Validoinnin toisena osana oli tutkia voiko, DX-120:tä käyttää tämän menetelmän varalaitteena.

## 2 IONIKROMATOGRAFIN TOIMINTAPERIAATE

Ionikromatografia on korkean erotuskyvyn nestekromatografian alalaji, jossa liuottimeen liuenneet ionit erotellaan varausten perusteella. Kuvassa 1 on esitetty ionikromatografian rakenne.



KUVA 1 Ionikromatografian rakenne (1, s.191)

Näyte syötetään näyteluuppiin ruiskulla tai automaattisen näytteensyöttäjän avulla. Systeemin läpi virtaa eluentti, joka kulkee näyteluupin ohi näytteensyöttövaiheessa. Kun analyysi voidaan aloittaa, ohjelmisto antaa laitteelle injektointisignaalin, jolloin luuppi kytkeytyy injektointiasentoon ja eluentti kuljettaa näytteen kohti kolonneja. (2, s. 8.)

Eluentilla on kuljettamisen lisäksi muitakin tehtäviä. Sen pH säädetään analysoitavan näytteen mukaan, jotta analyytit säilyvät ionimuodossa. Kolonni on täynnä partikkeleita, joiden pinnalla on funktionaalisia ryhmiä. Eluentin ionit kilpailevat näytteen ionien kanssa tarttumakohdista kolonnissa. Riippuen analysoitavan ionin varauksesta, eluentin koostumuksesta ja ionivahvuudesta, ionit huuhtoutuvat vähitellen kolonnin läpi eri nopeuksilla. Aikaa, joka ionilla kuluu injektoinnista detektorille kulkemiseen kutsutaan retentioajaksi. (3, s.10, 17–18; 2, s. 5–6.)

Analyysikolonnin lisäksi laitteessa on esikolonne, jonka tehtävänä on suojata analyysikolonnin epäpuhtauksilta (4, s. 37). Esikolonissa on samanlaisia funktionaalisia ryhmiä kuin analyysikolonissa. Molemmat valitaan analysoitavien ionien mukaan. Anionianalyysissa funktionaaliset ryhmät ovat kvaternaarisia ammoniumyhdisteitä, kationianalyysissa karboksyyli- tai sulfonihapporyhmiä. (3, s. 17–18.)

Analyysikolonnista näyte kulkee suppressoriin, jonka toimintaperiaate on selitetty tarkemmin luvussa 3. Suppressorilta näyte kulkee detektorille. Yleensä käytössä on johtokykydetektori, joka mittaa läpi kulkevan liuoksen hetkellistä johtokykyä. Johtokykydetektori on hyvä valinta, koska kaikki ionit johtavat sähköä. Joidenkin ionien havaitsemiseen voidaan käyttää UV/VIS -detektoria. (3, s. 30, 35.)

Laitteen kaikkien komponenttien ja letkujen yhteistilavuus vaikuttaa ionien erottumiseen. Suurempi eluenttilavuus leventää varsinkin myöhemmin eluoituvien ionien piikkejä. Tehokkuuden parantamiseksi käytetään lyhyitä ja halkaisijaltaan pieniä letkuja. Valmistajat ovat kehittäneet myös suppressoreista ja detektoreista sisätilavuudeltaan pieniä. Näyteluupinkin tilavuus vaikuttaa erottumiseen, ja vaikka suurempi tilavuus parantaa herkkyyttä, piikit levenevät samalla. (2, s. 10.)

Tietokoneohjelmisto piirtää johtokyvystä kuvaajaa ajan funktiona. Kuvaajaan muodostuu piikkejä, joiden pinta-ala lasketaan integroimalla. Pinta-ala on suoraan verrannollinen ionin pitoisuuteen liuoksessa. Standardiliuoksia mittaamalla voidaan selvittää analysoitavien ionien retentioajat sekä niiden pitoisuuksia vastaavat pinta-alat. (2, s. 21.)



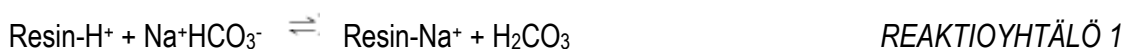
### 3 SUPPRESSORIT

Ionikromatografian yleisimmin käytetyn detektorin, johtokykydetektorin, kanssa käytetään yleensä suppressoria. Eluentit sisältävät ioneja, joiden johtokyky nostaa taustan johtokykyä, ja vaikeuttavat analysoitavien ionien erottumiseen taustasta. Suppressorin tehtävänä on vähentää taustan johtokykyä ja vahvistaa näytteen johtokykyä. Ionikromatografeissa suppressori sijaitsee analyysikolonnin ja detektorin välissä. (4, s.40.)

#### 3.1 Ensimmäiset suppressorit

Ensimmäiset suppressorit olivat  $H^+$  tai  $OH^-$  -ioninvaihtokolonneja, jotka piti irrottaa ionikromatografista regenerointia varten. Tämän tyyppisiä suppressoreita oli käytössä vuoteen 1981 asti. Niiden jälkeen kehitetyt automaattisesti regeneroituvat suppressorit sisälsivät onttoja ioninvaihtokuituja, joiden läpi eluentti virtasi. Kuitujen ulkopuolella kulki regeneranttiliuos. Ongelmana oli regeneranttiliuoksen pääseminen ioninvaihtomateriaalin läpi eluenttiin, jolloin ylimääräiset ionit vaikuttivat johtokykyyn. Tämän estämiseksi käytettiin mahdollisimman suuria molekyylejä kuljettamaan  $H^+$  tai  $OH^-$  -ioneja. Kuitujen pinta-ala oli pieni, ja siksi suppressointikapasiteetti oli rajoitettu, jolloin käytettävien eluenttien piti olla hyvin laimeita. (5, s. 730–731.)

Ionikromatografiassa yleisesti käytetyn vetykarbonaattieluentin kohdalla eluentin sisältämät  $Na^+$  -ionit vaihdetaan  $H^+$  -ioneihin reaktioyhtälön 1 mukaan. Karbonaatti- ja vetykarbonaatti-ionit muuttuvat hiilihapoksi, joka on heikosti johtokykyinen. Samaan aikaan näytteestä peräisin olevat kationit vaihdetaan myös  $H^+$  -ioneihin reaktioyhtälö 2:n mukaan.



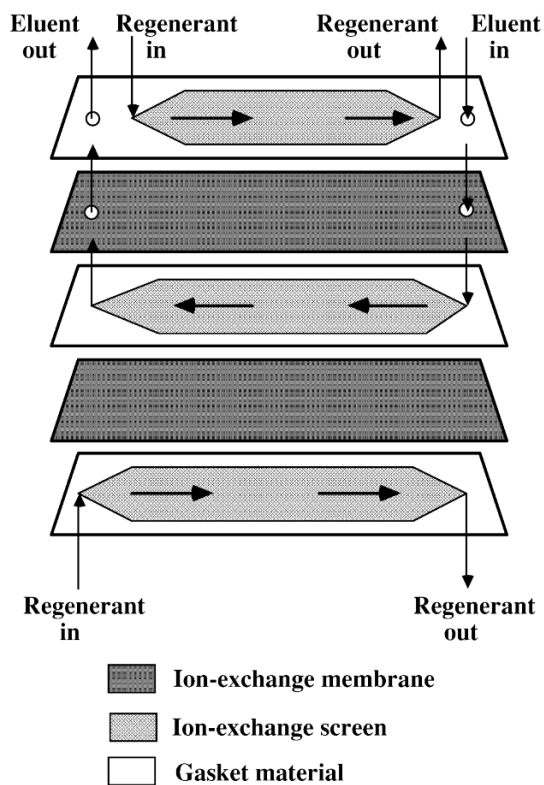
Vetyionin johtokyky on huomattavasti korkeampi kuin esimerkiksi natriumionin, joten näytteen signaali vahvistuu verrattuna suppressoimattomaan. Taulukossa 1 on esitetty esimerkkinä suppressoinnin vaikutus kahteen eri eluenttiin. Ioninvaihdon toimiessa hyvin muutos taustan johtokyvissä on huomattava. (5, s. 729.)

TAULUKKO 1 Suppressointi (5,. s. 729)

Eluentti	Suppressoitu	Johtokyky ( $\mu\text{S}$ )
1 mM $\text{NaHCO}_3$	kyllä	9,5
1 mM $\text{NaHCO}_3$	ei	0,4
1 mM $\text{NaOH}$	kyllä	24,8
1 mM $\text{NaOH}$	ei	0

### 3.2 Mikromembraanisuppressori

Kuitujen kanssa olleita ongelmia korjaamaan kehitettiin mikromembraanisuppressori. Litteät membraanit kasvattivat ioninvaihtopinta-alaa, jolloin tehokkuus parani. Suuri merkitys on myös ioninvaihtoverkolla, jonka avulla ionit siirretään ioninvaihtomembraanin läheisyyteen. Eluenttia tällaiseen suppressoriin mahtuu kerralla hyvin vähän ( $<50 \mu\text{l}$ ), joten aikaisempien suppressorien ongelmana ollut piikkien levenemistä ei tapahdu yhtä paljon. Kuvassa 2 on esitetty suppressorin rakenne. (5, s. 731–732.)

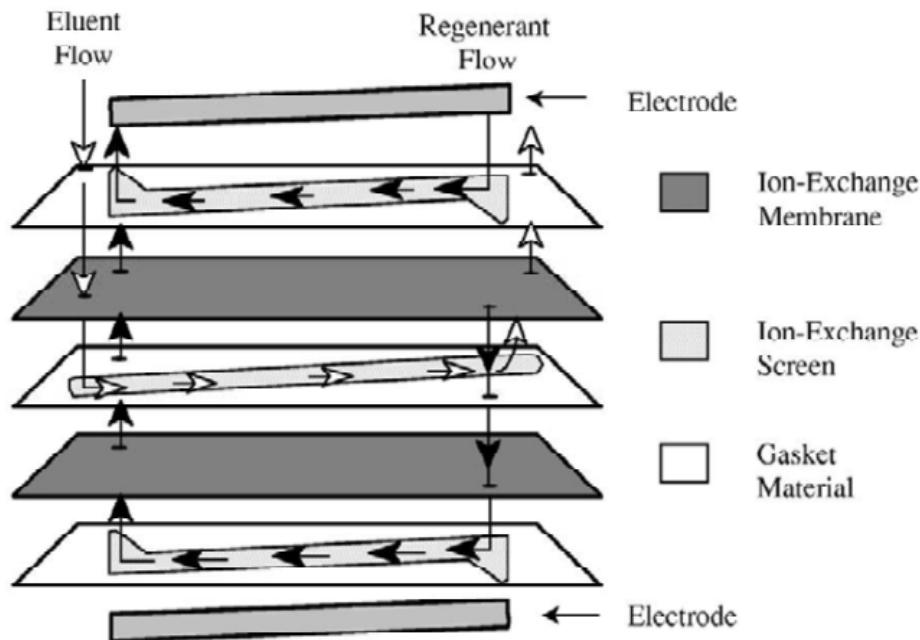


KUVA 2 Mikromembraanisuppressorin rakenne (5 s. 732)

Ongelmana on, että jatkuva regeneranttivirtaus vaatii suuren määrän regeneranttiliuosta. Virtaussnopeus voi olla jopa 10 ml/min. (5, s. 732.)

### 3.3 Modernit suppressorit

Tällä hetkellä yleisemmin käytössä olevat suppressorit perustuvat rakenteeltaan mikromembraanisuppressoreihin, mutta niihin on lisätty platinaelektrodit. Elektrodien välille muodostuva sähkökenttä nopeuttaa ionien siirtymistä, ja elektrolyysillä muodostetaan vedestä ioninvaihdon tarvitsemia  $H^+$  ja  $OH^-$  -ioneja. (5, s. 733–734.) Kuvasta 3 nähdään elektrodien sijainti. Näistä itse-regeneroituvista suppressoreista käytetään lyhennettä SRS (Self Regenerating Suppressor).



KUVA 3 SRS:n rakenne

Regenerointiin voidaan käyttää detektorilta tulevaa eluenttiliuosta tai puhdasta vettä. Kierrätetty liuos on rakenteellisesti yksinkertaisempi ratkaisu, mutta puhdasta vettä käyttämällä päästään parempaan herkkytyteen. (5, s. 734–735.)

Jotkut eluentin mahdollisesti sisältämät orgaaniset liuottimet, esimerkiksi metanoli ja asetonitrili, voivat päästä ioninvaihtomembraanin läpi ja hapettua elektrodin pinnalla ioneiksi saaden taustan johtokyvyn nousemaan. Myös 4-syanofenoli voi haitata suppressorin toimintaa. Jos näytematriisi sisältää suuria määriä jotain näistä aineista, suositellaan kemiallista regenerointia elektrolyysin sijasta. (5, s. 735.)

## 4 DIONEX DX-120

### 4.1 Tekniset tiedot

Nab Labs oy:n teollisen puolen laboratoriossa sijaitseva Dionex DX-120 -ionikromatografi on otettu käyttöön yli kymmenen vuotta sitten. Edellinen vuosihuolto on suoritettu 17.9.12, jolloin on vaihdettu kolonnien suodattimet ja kalibroitu detektori ja eluentin virtaus.

Käytössä on anionikolonne IonPac AS14A (5 µm, 3x150mm) ja sen kanssa yhteensopiva esikolonne IonPac AG14A (5 µm, 3x30 mm). Kolonne sisältää halkaisijaltaan 5 µm:n partikkeleita, joiden pinnalla on funktionaalisena ryhmänä kvaternaarinen ammoniumryhmiä (alkyl quaternary ammonium). Näiden kolonnien yhdistelmä on suunniteltu erottelemaan tavallisimpia anioneja isokraattisesti.

Näyteluopin koko on 25 µl, mikä on kolonnille suositeltavan 5–25 µl:n ylärajalla. (6.) Suurempi luopin koko parantaa herkkyyttä. Näyte injektoidaan laitteeseen 3 ml:n ruiskulla ruiskusuodattimen läpi. Käytössä on Minisart syringe filter 0,2 µm:n huokoskoolla. Ruiskussa oleva ylimääräinen näyte huuhtelee luopin valuen jäteastiaan.

Suppressori on ASRS-ULTRA 2 mm (P/N 53947), joka käyttää regenerointiin puhdasta vettä. Detektori on CDM-3 (P/N 050776) -johtokykydetektori. Laitteessa ei ole kolonnille tai detektorille lämpötilakontrollia. Vaihteleva huoneenlämpötila tai laitteen lämpeneminen päivän aikana voi vaikuttaa mittausten toistettavuuteen ja uusittavuuteen. Laitetta hallitaan tietokoneella, johon on asennettuna Chromeleon -ohjelmisto.

### 4.2 Laitteen käynnistäminen

Laite ei ole öisin päällä. Aamulla ennen käynnistämistä tarkistetaan, että eluenttipullon ja suppressorin regeneranttipullon korkit ovat kiinni. Liuokset säilytetään heliumilla paineistettuna kuplien muodostumisen estämiseksi. Ohjelmistosta käynnistetään pumppu, suppressorin jännite ja detektori. Jäteventtiili avataan useampaan kertaan hetkeksi ilmakuplien poistamiseksi letkuista. Eluenttipaine ja virtausnopeus tarkistetaan. Virtausnopeuden pitää olla 0,50 ml/min. Pohjaviivaa tarkkaillaan vähintään 30 minuutin ajan. Jos kohina ja taustan johtokyky ovat normaalilla tasolla, analyysi voidaan aloittaa.

## 5 VALIDOINTI

Validoinnin tavoitteena on tarkistaa käytössä olevan menetelmän toimivuus vallitsevissa olosuhteissa. Validointimittausten perusteella saadaan laskettua erilaisia parametreja, jotka kertovat mitattujen tulosten luotettavuudesta ja laitteen toimintakyvystä. (7, s. 24–25; 8, s. 25.) Tulosten arvioimiseksi käytetään tilastollisia testejä.

Validointi tehdään uuden menetelmän kehitysvaiheessa sekä silloin, jos menetelmän suoritukseen tehdään muutoksia, esimerkiksi uudelle laitteelle siirrettäessä (7, s. 26). Analyysilaitteet ovat käytössä pitkiä aikoja, ja kymmenen vuoden jälkeen laitteen toimintakyky ei ehkä ole sama kuin käyttöönottaessa. Vanhan laitteen uudelleenvalidointi voi siis olla tarpeellista.

### Mittausalue

Mittausalueella tarkoitetaan sitä pitoisuusaluetta, jolla mitattujen tulosten epävarmuus on hyväksyttävällä tasolla. Yleensä mittausalue valitaan reaalisten näytteiden pitoisuuksien ja laitteen suorituskyvyn rajojen mukaan. Mittausalueelta valitaan vähintään viisi pitoisuutta, joista valmistetaan standardiliuokset. Standardiliuosten mittaustulosten perusteella piirretään kalibrointikuvaaja. (7, s. 11–13.) Kalibrointikuvaajan hyvyyttä kuvaa korrelaatiokerroin  $r^2$ , jonka arvon pitäisi olla mahdollisimman lähellä lukua 1.

Kuvaajan lineaarisuuden määrittämiseksi lasketaan teoreettisten ja mitattujen pitoisuuksien erotus. Erotuksia sanotaan residuaaleiksi, ja lineaarisella kuvaajalla ne ovat tasaisesti jakautuneet nollan molemmiin puolin. Mittausalue on harvoin täysin lineaarinen, jolloin kalibraatiokuvaaja voi olla myös polynomimuotoinen. Epälineaarisen kuvaajan piirtämiseen tarvitaan useampia standardipisteitä. (9, s. 103.)

### Määrittys- ja toteamisraja

Määrittysrajalla (LOQ) tarkoitetaan pienintä pitoisuutta, joka voidaan luotettavasti mitata. Toteamisrajalla (LOD) voidaan varmasti sanoa, että näyte sisältää analysoitavaa ainetta, mutta pitoisuutta ei voida määrittää. (7, s. 29–30.) Rajat lasketaan kaavojen 1 ja 2 mukaan pienen pitoisuuden liuoksen keskihajonnasta (s).

$$\text{LOD} = 3 \cdot s$$

KAAVA 1

$$\text{LOQ} = 10 \cdot s$$

KAAVA 2

### **Selektiivisyys**

Selektiivisyydellä tarkoitetaan menetelmän kykyä erottaa analyytti näytematriisiin sisältämistä muista aineista. Jo menetelmän kehitysvaiheessa on kiinnitetty huomiota siihen, mitkä tekijät mahdollisesti häiritsevät mittausta. Selektiivisyyttä voi tutkia esimerkiksi lisäys- tai laimennuskokeilla. Lisäyskokeiden mittaustulosten mukaan piirretyn suoran kulmakerroin on lähellä kalibrointisuoran kulmakerrointa, jos näytematriisissa ei ole mittausta häiritseviä aineita. Erilaisista laimennoksista mitattujen tulosten pitäisi olla samoja laimennuskertoimella kertomisen jälkeen. (9, s. 91, 94.)

### **Toistettavuus ja uusittavuus**

Toistettavalla menetelmällä mitatut rinnakkaiset tulokset ovat samoja muuttumattomissa olosuhteissa. Uusittavuudeltaan hyvässä menetelmässä analyysin suorittajan vaihtuminen tai muiden olosuhteiden muuttuminen ei vaikuta mitattuihin tuloksiin tilastollisesti merkittävästi. Toistettavuutta tutkitaan mittaamalla rinnakkaismäärytyksiä erilaisista näytteistä. Uusittavuutta tutkitaan mittaamalla samanlainen näytesarja useampana päivänä tai seuraamalla kontrolliliuoksesta mitattuja pitoisuuksia pitemmältä ajanjaksolta. (8, s. 37.)

Toistomittausten tuloksista lasketaan keskiarvo, saantoprosentit ja suhteellinen keskihajonta. Saantoprosentti lasketaan vertaamalla mitattua tulosta liuoksen teoreettiseen pitoisuuteen.

Eri päivinä mitattujen tulosten vertailuun käytetään varianssianalyysia ja F-testiä, jotka löytyvät Excel-ohjelmiston ANOVA-analyysista. F-testin oletus on, että eri päivinä mitatuilla tuloksilla ei ole tilastollisesti merkittävää eroa. Jos analyysityökalun laskema F-testisuure on pienempi kuin F-kriittinen, oletus pysyy voimassa. (9, s. 77–79.)

Varianssianalyysista löytyvien parametrien avulla voidaan laskea mittaussarjoille päivien sisäinen hajonta (kaava 3) ja päivien välinen hajonta (kaava 4). Päivän sisäinen hajonta kuvastaa menetelmän toistettavuutta. Hajonnat yhdistämällä voidaan laskea kokonaishajonta (kaava 5), joka kuvastaa uusittavuutta. (9, s. 81–82.)

$$S_w = \sqrt{M_0}$$

KAAVA 3

$$S_b = \sqrt{\frac{(M_1 - M_0)}{n}}$$

KAAVA 4

$$S_t = \sqrt{(S_b^2 + S_w^2)}$$

KAAVA 5

joissa  $M_1$  = sarjojen välinen keskineliö

$M_0$  = sarjojen sisäinen keskineliö

$n$  = yhtenä päivänä mitattujen rinnakkaisten lukumäärä

Keskineliöt saadaan suoraan ANOVA- analyysistä.

## Tarkkuus

Mitatut tulokset ovat aina vain hyviä arvioita todellisesta pitoisuudesta. Mittaustulosten epävarmuuteen vaikuttavat systemaattinen virhe ja satunnaisvirhe. Tarkkuutta tutkitaan mittaamalla sertifioitua vertailumateriaalia tai vertaamalla tuloksia toisella menetelmällä mitattuihin. Tarkkuudella tarkoitetaan mitatun tuloksen ja oikean tuloksen läheisyyttä. (7, s. 63; 9, s. 111.)



## 6 VALIDOINNIN SUORITUS

Ennen validoinnin aloitusta tarkistettiin tarvittavien välineiden toiminta. Vaa'an kalibroinnin oli suorittanut GWB. Pipetit kalibroitiin laboratorion ohjeen mukaisesti. Taulukkoon 2 on listattu kaikki käytössä olleet välineet.

*TAULUKKO 2 Laitteet ja välineet*

Laitteet ja välineet		Kalibroitu
Finnpipette 1–5 ml	pipetti	tammikuu 2013
Finnpipette 0,5–5 ml	pipetti	29.1.2013
Finnpipette 100–1000 µl	pipetti	15.1.2013
Finnpipette 5–50 µl	pipetti	10.1.2013
Mettler Toledo Ag204	analyysivaaka	18.12.2012
erikokoisia mittapulloja		

Kaikki liuokset valmistettiin mittapulloihin, jotka oli ensin huuhdeltu kahteen kertaan ultrapuhtaalla vedellä. Liuosten valmistamiseen käytettiin Elga Purelab Ultra -laitteen puhdistettua vettä, jonka ominaisvastus on vähintään 18,2 MΩ/cm lämpötilassa 25°C.

Molemmissa menetelmissä käytettiin samaa eluenttia. Eluentti valmistettiin 2000 ml:n mittapulloon pipetoimalla 24 ml 0,5 M natriumkarbonaattiliuosta ja 4 ml 0,5 M natriumvetykarbonaattiliuosta sekä punnitsemalla 200 mg 4-syanofenolia. Mittapullo täytettiin puhtaalla vedellä merkkiin asti. 4-syanofenoli liukenee hitaasti, joten eluentti valmistettiin yleensä käyttöä edeltävänä päivänä. Valmis eluentti sisältää 6 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:a, 1 mM NaHCO<sub>3</sub>:a ja 100 mg 4-syanofenolia.

Kontrolli- ja standardikantaliuokset valmistettiin joko kiinteistä reagensseista punnitsemalla tai valmiista standardiliuoksista. Molemmissa menetelmissä käytetyt reagenssit on listattu taulukkoon 3.

TAULUKKO 3 Reagenssit

Reagenssi	Kaava	Valmistaja	Laatu	Eränumero	Käyttötarkoitus
Natriumkloridi	NaCl	Merck	suprapur	BO597306104	standardiliuos
Natriumkloraatti	NaClO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	pro analysis	001414260	standardiliuos
Natriumsulfaatti	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	anhydrous pro analysis	A0041849927	standardiliuos
Kaliumdikromaatti	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Merck	pro analysis	K38320565909	standardiliuos
Natriumkloridi	NaCl	Merck	suprapur	B701306524	kontrolliliuos
Natriumkloraatti	NaClO <sub>3</sub>	Fluka	pro analysis	406992/1	kontrolliliuos
Natriumsulfaatti	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	anhydrous grade for analysis	A924849810	kontrolliliuos
Kaliumdikromaatti	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	J.T:Baker	baker analyzed	N08614	kontrolliliuos
0,5M Sodium bicarbonate concentrate	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Dionex/Thermo Scientific		111017	eluentti
0,5M Sodium carbonate concentrate	NaHCO <sub>3</sub>	Dionex/Thermo Scientific		120809	eluentti
4-syanofenoli	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO	Fluka Chemika	purum		eluentti
Titrisol chloride standard	Cl <sup>-</sup>	Merck	1000 mg/l	HC955534	standardiliuos
Bromide standard solution	Br <sup>-</sup>	Merck	1000 mg/l	HC39537	standardiliuos
Sulfate standard	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Merck	1000 mg/l	HC070118	standardiliuos
Natriumbromidi	NaBr	Merck		B785763	kontrolliliuos

Liusten valmistuksessa otettiin huomioon, että natriumkloraatti on hapettava, haitallinen ja ympäristölle vaarallinen, ja kaliumdikromaatti on hapettava, erittäin myrkyllinen ja ympäristölle vaarallinen.

## 6.1 Teollinen menetelmä

Nab Labs Oy:n teollisen laboratorion sisäisellä menetelmällä mitataan ionikromatografilla asiakkaan näytteistä kloridia, kloraaattia, sulfaattia ja dikromaattia. Näytteet ovat esimerkiksi tehtaan kanaali- ja jäähdytysvesiä. Mittaustulokset ilmoitetaan natriumyhdisteinä. Useimmat näytteet voidaan mitata ilman laimennusta. (10; 11.)

Kalibrointi suoritetaan kerran kuukaudessa. Jokaisena mittauspäivänä mitataan kontrolliliuos aluksi ja lopuksi. Kontrolliliuokselle on määritetty hälytysrajat, joiden perusteella seurataan laitteen toimintakykyä. Kontrolliliuoksen mitatut pitoisuudet saavat poiketa lasketusta pitoisuudesta korkeintaan 10 %.

### 6.1.1 Liuosten valmistaminen

Menetelmässä käytettävät kontrolli- ja standardikantaliuokset valmistettiin samalla tavalla, mutta eri valmistajan, tai vähintään eri erän reagensseista. Ennen punnitusta natriumkloridia kuivattiin kaksi tuntia ja natriumsulfaattia tunti 105 °C:ssa. Kuivaamisen jälkeen niiden annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan eksikaattorissa. Natriumkloraaatti ja kaliumdikromaatti ovat hapettavia, joten niitä ei voi kuumentaa. Reagensseja punnittiin analyysivaa'alla taulukon 4 mukaiset määrät ja huuhdeltiin ultrapuhtaalla vedellä 1000 ml:n mittapulloon. Reagenssien liuettua pullo täytettiin merkkiin asti.

TAULUKKO 4 Kantaliuosten valmistaminen

Reagenssi	Punnitus (g)	Pitoisuus (mg/l)
NaCl	16,0	16 000
NaClO <sub>3</sub>	0,500	500
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,00	1000
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,00	1000

Kantaliuoksesta pipetoitiin kalibrointistandardit menetelmäohjeen mukaan. Ioniyhdisteiden pitoisuudet jokaisessa viidessä standardissa on esitetty taulukossa 5.

TAULUKKO 5 Teollisen menetelmän kalibrointiliuokset

std	Natriumkloridi (mg/l)	Natriumkloraaatti (mg/l)	Natriumsulfaatti (mg/l)	Natriumdikromaatti (mg/l)
1	8,00	0,25	0,5	0,5
2	24,0	0,75	1,5	1,5
3	48,0	1,5	3,0	3,0
4	80,0	2,5	5,0	5,0
5	160,0	5,0	10,0	10,0

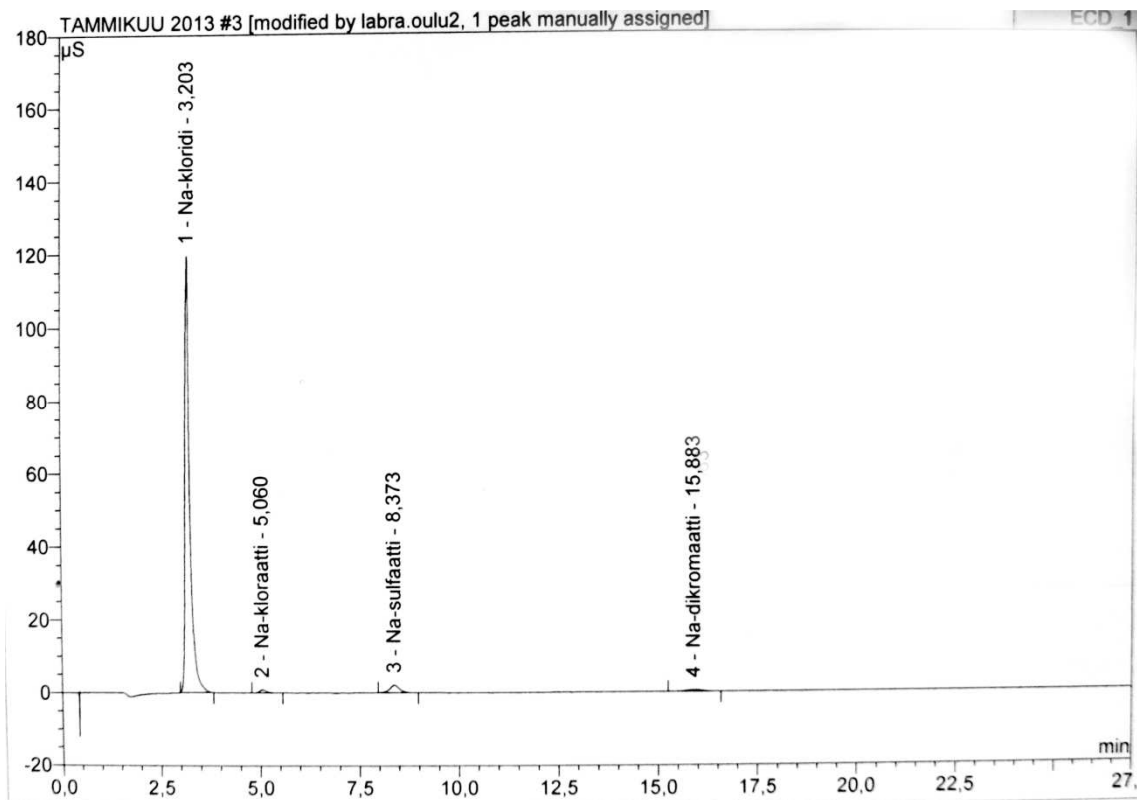
Kontrollikantaliuoksesta valmistettiin joka viikko uusi laimennos laadunvarmistusta varten. Validoinnissa oli lisäksi käytössä kaksi muuta kontrolliliuosta. Jatkuvasa käytössä oleva liuos on QC2. Liuokset valmistettiin kontrollikantaliuoksesta pipetoimalla 200 ml:n mittapulloon taulukon 6 mukaan.

TAULUKKO 6 Kontrolliliuokset

	Pipetointi (ml)	Natriumkloridi (mg/l)	Natriumkloraaatti (mg/l)	Natriumsulfaatti (mg/l)	Natriumdikromaatti (mg/l)
QC1	0,1	8,0	0,25	0,50	0,50
QC2	0,6	48,0	1,50	3,00	3,00
QC3	1,8	144,0	4,5	9,0	9,0

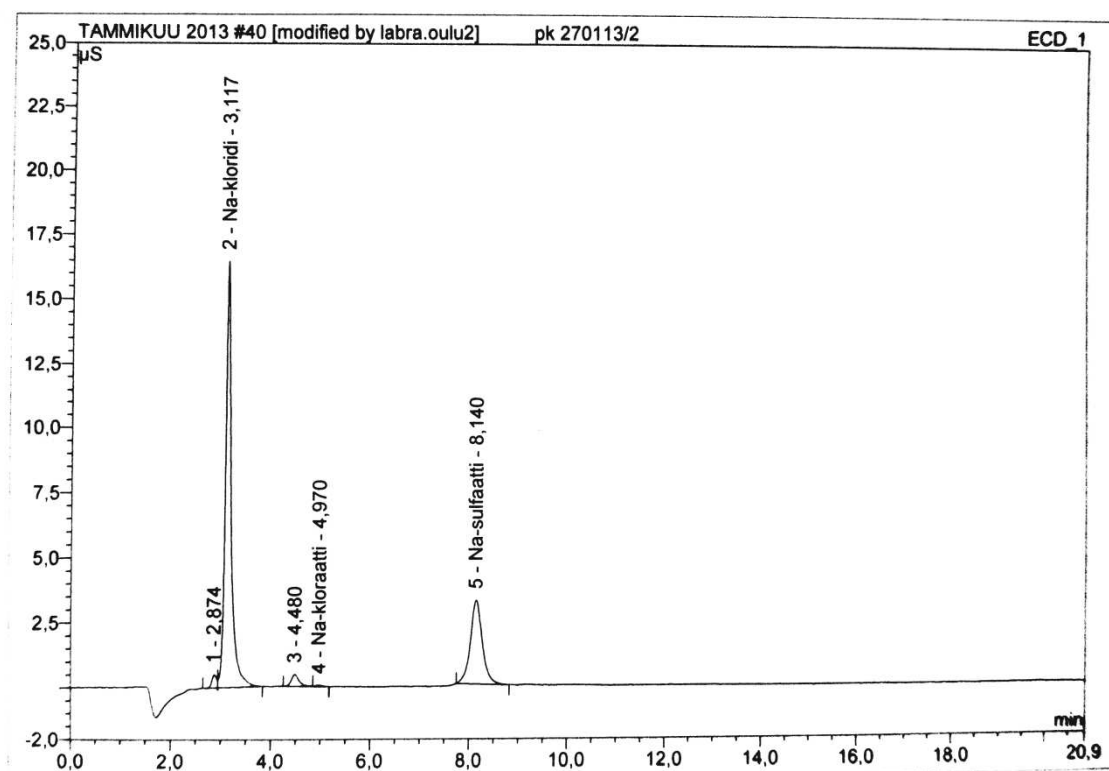
### 6.1.2 Mittaukset

Menetelmä oli ollut käytössä jo aikaisemmin, joten aluksi tutkittiin aikaisempia kalibrointeja ja mitaustuloksia. Ajoaika on ollut 25 minuuttia, jolloin käynnistämiseen kuluva aika huomioon ottaen päivän aikana on voitu mitata noin 14 näytettä. Analysoitavista ioneista viimeisen retentioaika on 15 minuuttia. Kolmannen standardin kromatogrammi on esimerkkinä kuvassa 4. Useimpien näytteiden matriisi tunnetaan, joten aikaisempia mitaustuloksia tutkimalla voitiin todeta, että näytteissä ei yleensä ole piikkejä 18 minuutin jälkeen.



KUVA 4 Piikkien retentioajat

Kromatogrammista nähdään, että natriumklooraatin ja natriumdikromaatin piikit ovat melko leveitä. Retentioajan kasvaessa piikit levenevät. Leveä ja matala piikki aiheuttaa ongelmia integroinnissa, sillä pienikin muutos pohjaviivan määrittämisessä aiheuttaa pinta-alaan suuria muutoksia. Eluentin koostumusta ei voitu muuttaa, sillä joissakin näytteissä on piikkejä hyvin lähellä natriumkloridia ja natriumklooraattia. Kuvasta 5 nähdään piikkien erottuminen. Ensimmäisenä on klooridioksidi, joka integroidaan natriumkloridin olkapäänä. Sen pinta-ala on kloridiin verrattuna yleensä hyvin pieni. Klooridioksidia ei ole otettu mukaan menetelmään, sillä sen on todettu jo aikaisemmin hajoavan nopeasti klooratiksi (11). Natriumklooraatti ja sitä edeltävä tuntematon piikki erottuvat yleensä hyvin.



KUVA 5 Häiritseviä piikkejä

Menetelmään määritettiin kaksi ajoaikaa, 18 minuuttia tunnetuille näytteille ja 25 minuuttia sellaisille joiden koostumusta ei tunneta. Mittaukset aloitettiin standardiliuosten analysoinnilla, jonka jälkeen mitattiin kontrolliliuoksia kalibroinnin onnistumisen tarkistamiseksi. .

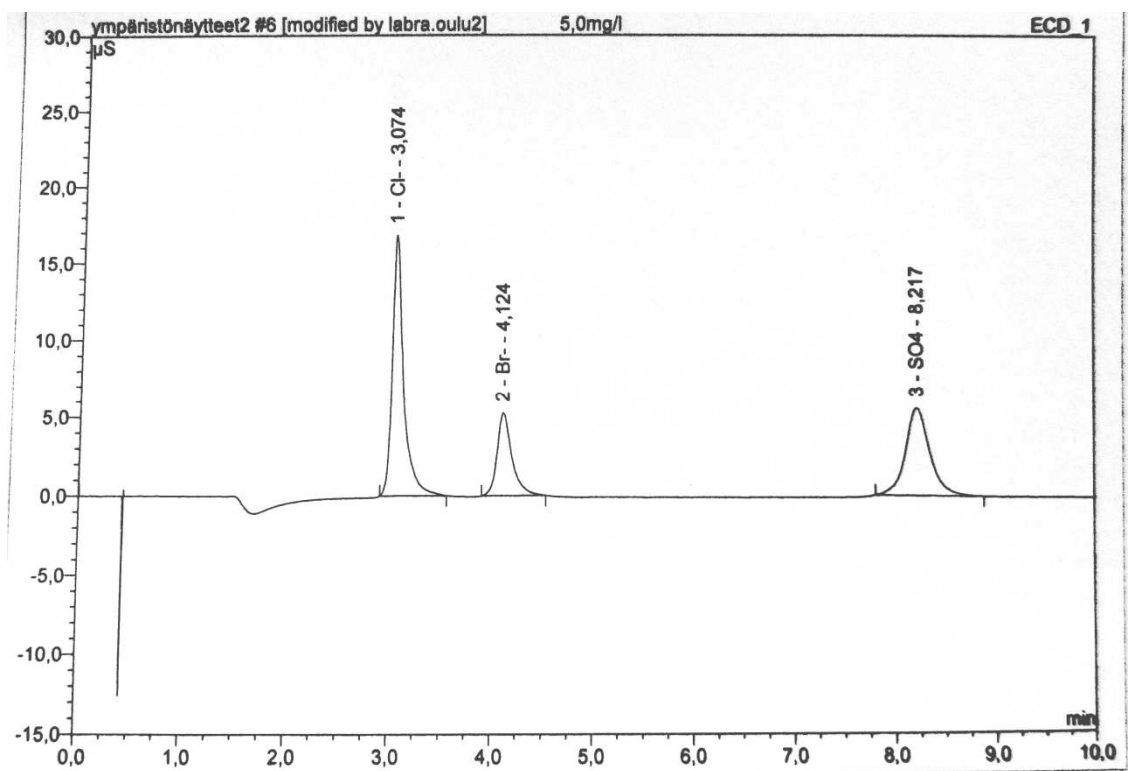
Määritys- ja toteamisrajojen määrittämiseksi mitattiin pienimmän standardin vahvuinen kontrollikantaliuoksesta laimennettu testiliuos kymmeneen kertaan. Natriumkloraatista halutaan usein määrittää hyvin pieniä pitoisuuksia, joten siitä mitattiin vielä kymmenen toistoa 0,1mg/l vahvuisesta liuoksesta.

Toistokokeita varten suunniteltiin mittaussarja joka sisälsi kolme kontrolliliuosta, näytteen ja näytteeseen tehdyt kolme erilaista lisäystä. Näyte valittiin siten, että se vastaa mahdollisimman hyvin säännöllisesti mitattavien näytteiden matriisia. Lisäykset tehtiin kontrollikantaliuoksesta. Jokaisesta mitattiin kolme rinnakkaismääritystä. Samanlainen sarja oli tavoitteena mitata kolmena päivänä. Automaattisen näytteensyöttäjän puuttumisen ja pitkän ajoajan takia mittaukset jakautuivat pitemmälle ajanjaksolle. Yhteenveto toistokokeista löytyy liitteestä 2.

## 6.2 Ympäristömenetelmä

Laboratoriosta löytyy myös Metrohm 761 Compact IC -ionikromatografi, jolla mitataan ympäristövesinäytteistä fluoridia, kloridia, bromidia ja sulfaattia. Menetelmä soveltuu vähän likaantuneelle vedelle ja jätevedelle. Tavoitteena oli tutkia, voiko Dionex DX-120:tä käyttää varalaitteena käyttäen samaa eluenttia ja ajoasetuksia kuin teollisessa menetelmässä. Kontrolli- ja standardiliuokset valmistettiin samalla tavalla molemmille laitteille.

Ympäristömenetelmästä mitattiin ensin testiliuos, jolla tutkittiin saadaanko kaikki ionit erottumaan toisistaan. Kromatogrammista nähtiin, että fluoridi eluoituu liian lähellä injektioinnista johtuvaa negatiivista piikkiä. Fluoridi päätettiin jättää menetelmästä pois. Kloridi, bromidi ja sulfaatti erottuivat hyvin. Kuvassa 6 on esimerkkinä 5 mg/l -standardin kromatogrammi. Kontrolleille ja standardeille valittiin 10 minuutin ajoaika, tuntemattomille näytteille 20 minuuttia.



KUVA 6 Ympäristömenetelmän kromatogrammi

Standardikantaliuos valmistettiin valmiista 1000 mg/l -standardiliuoksista pipetoimalla jokaista kymmenen millilitraa 100 ml:n mittapulloon ja täyttämällä pullo merkkiin ultrapuhtaalla vedellä.

Kontrollikantaliuos valmistettiin kiinteistä reagensseista taulukon 7 mukaan. Punnitut reagenssit huuhdeltiin ultrapuhtaalla vedellä 1000 ml:n mittapulloon. Reagenssien liuettua pullo täytettiin merkkiin asti.

TAULUKKO 7 Kontrollikantaliuoksen valmistaminen

	Reagenssi	Kuivaus		Punnitus (g)
		Kesto (h)	Lämpötila (°C)	
<b>Kloridi</b>	NaCl	2	105	1,6484
<b>Bromidi</b>	NaBr	6	105	1,2877
<b>Sulfaatti</b>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	105	1,479

Standardiliuokset valmistettiin menetelmäohjeen mukaan. Kantaliuosta pipetoitiin 100 ml:n mittapulloihin taulukon 8 mukaan.

TAULUKKO 8 Ympäristömenetelmän standardiliuokset

std	Pitoisuus (mg/l)			Pipetointi (ml)
	Kloridi	Bromidi	Sulfaatti	
1	0,1	0,1	0,1	0,1
2	0,2	0,2	0,2	0,2
3	0,5	0,5	0,5	0,5
4	1,0	1,0	1,0	1,0
5	2,0	2,0	2,0	2,0
6	5,0	5,0	5,0	5,0
7	10,0	10,0	10,0	10,0
8	20,0	20,0	20,0	20,0



Määrittämisrajaa varten mitattiin 0,1 mg/l -kontrolliliuoslaimennosta kymmenen kertaa. Toistokokeita varten mitattiin näytesarja, jossa oli kolme kontrolliliuosta, ja kaksi erilaista näytettä (talousvesi ja kaivosvesi) lisäyksineen. Näytteitä laimennettiin suhteessa 1:2, jotta mittaustulokset lisäysten kanssa sopivat mittausalueelle. Sulfaattia mitattiin lisäksi järviveden laimennoksesta. Samanlainen sarja mitattiin kolmena päivänä. Tulosten tarkkuuden varmistamiseksi mitattiin 14 näytettä, jotka oli jo analysoitu Methromilla.

## 7 TEOLLISEN MENETELMÄN MITTAUSTULOKSET

### 7.1 Kalibrointisuorat

Kalibrointiliuokset mitattiin ja piikkien integroinnit tarkistettiin. Viiden pisteen perusteella standardeista piirrettiin kalibrointisuorat. Natriumkloridia lukuun ottamatta suorat pakotettiin kulkemaan nollan kautta. Kooste kalibroinnista löytyy taulukosta 9 ja kalibrointikuvaajat liitteestä 1.

TAULUKKO 9 Teollisen menetelmän kalibrointisuorat

	Retentioaika (min)	Std lkm	$r^2$	Leikkauspiste (c)	Kulmakerroin (k)
Natriumkloridi	3,09	5	0,99932	-0,8683	0,369
Natriumkloriatti	4,83	5	0,99914	0	0,1237
Natriumsulfaatti	7,91	5	0,99969	0	0,2051
Natriumdikromaatti	14,86	5	0,99920	0	0,0803

Suorien yhtälöt ovat kaavan 6 mukaisia.

$$y = kx + c$$

KAAVA 6

jossa k on suoran kulmakerroin ja c on y-akselin leikkauspiste.

Suorien lineaarisuuden tutkimiseksi piirrettiin residuaalikuvaajat, jotka löytyvät liitteestä 1. Residuaalien ja korrelaatiokertoimien perusteella todettiin kaikkien suorien olevan käyttökelpoisia ja mittausalueella hyvin lähellä lineaarisuutta.

### 7.2 Retentioajat

Validointimittausten aikana seurattiin analysoitavien ionien retentioaikoja. 166 näytteen perusteella laskettiin retentioajoille keskiarvot ja suhteelliset keskihajonnat. Taulukkoon 10 laskettiin myös kuinka monessa näytteessä kutakin ionia oli. Retentioajat pysyivät tasaisina, vaikka mittausajankohtana on käytetty useampaa eluenttieroä.

TAULUKKO 10 Teollisen menetelmän retentioajat

	lkm	Keskiarvo (min)	RSD %
Natriumkloridi	166	3,107	1,33
Natriumkloriatti	144	4,928	1,12
Natriumsulfaatti	165	8,128	1,32
Natriumdikromaatti	59	15,433	1,4

### 7.3 Määrittys- ja toteamisrajat

Määrittys ja toteamisrajoja varten tehdyistä toistoista laskettiin keskiarvo ja keskihajonta. Mittaus-  
tulokset ja laskut löytyvät taulukosta 11.

TAULUKKO 11 Määrittys- ja toteamisrajat

Mitattu pitoisuus (mg/l)				
	Na-kloridi	Na-kloriatti	Na-sulfaatti	Na-dikromaatti
	8,7382	0,0961	0,516	0,466
	8,6878	0,0948	0,472	0,358
	8,7217	0,0782	0,53	0,32
	8,6585	0,0929	0,535	0,315
	8,6573	0,1022	0,564	0,408
	8,7196	0,0851	0,52	0,505
	8,8773	0,0968	0,47	0,335
	8,8729	0,0855	0,515	0,37
	8,8975	0,0814	0,543	0,411
<b>Keskiarvo (mg/l)</b>	8,759	0,090	0,518	0,388
<b>Keskihajonta (mg/l)</b>	0,097	0,008	0,031	0,066
<b>Suht. keskihajonta (%)</b>	1,11	8,93	5,95	16,99
<b>Toteamisraja (mg/l)</b>	0,29	0,02	0,09	0,20
<b>Määrittysraja (mg/l)</b>	0,97	0,08	0,03	0,67

Toteamisraja laskettiin kertomalla keskihajonta kolmella ja määritysraja laskettiin kertomalla keskihajonta kymmenellä. Natriumkloridin ja natriumsulfaatin määritysrajoja olisi voinut saada pienemmäksi mittaamalla laimeampaa liuosta, mutta sitä ei katsottu tarpeelliseksi. Kaikki määritysrajat jäivät selvästi alle pienimmän standardin pitoisuuden. Jos näin pieniä pitoisuuksia halutaan määrittää, tarvitaan vähintään yksi standardiliuos lisää.

## 7.4 Selektiivisyys

Menetelmän selektiivisyyden määrittämiseksi toistokokeissa mukana olleesta näytteestä ja siihen tehdyistä lisäyksistä piirrettiin lisäyssuorat. Kuvaajat ovat liitteessä 2. Suorien kulmakertoimet koostettiin taulukkoon 12, ja niitä verrattiin kalibrointisuorien kulmakertoimiin.

TAULUKKO 12 Lisäyssuorien kulmakertoimet

	Kalibrointisuoran kulmakerroin	Lisäyssuoran kulmakerroin
Natriumkloridi	0,369	0,360
Natriumkloraatti	0,124	0,122
Natriumsulfaati	0,205	0,201
Natriumdikromaatti	0,080	0,079

Taulukosta 12 nähdään, että kaikkien lisäyssuorien kulmakertoimet ovat hyvin lähellä vastaavan kalibrointisuoran kulmakerrointa. Menetelmässä ei siis ole merkittäviä selektiivisyysongelmia tällaisen näytematriisin kohdalla.

## 7.5 Toistettavuus ja uusittavuus

Toistokokeiden tulokset koostettiin taulukkoon, joka löytyy liitteestä 3. Mittaustuloksista laskettiin kontrolliliuoksille ja lisäyksille saannot ja saantoprosentit sekä keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Kokonaishajonnan määrittämiseksi mittaustuloksille tehtiin Excelissä ANOVA-varianssianalyysit. Taulukossa 13 on esimerkkinä QC2-liuoksen natriumkloridituloksille tehty analyysi.

### TAULUKKO 13 ANOVA –varianssianalyysi

Anova: Single Factor QC2

#### SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
Column 1	3	4,519	1,5063333	0,0017463
Column 2	3	4,564	1,5213333	0,0009773
Column 3	3	4,512	1,504	0,001281

#### ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,0005309	2	0,0002654	0,1988513	0,8248626	5,1432528
Within Groups	0,0080093	6	0,0013349			
Total	0,0085402	8				

Kaikista näytteistä on 9 mittaustulosta, jolloin jokaisen F-kriittinen on 5,14253. Yhteenvetotaulukoihin kriittisen arvon ylittävät lasketut F-arvot on merkitty harmaalla taustalla.

### 7.5.1 Natriumkloridi

Natriumkloridimittaukset onnistuivat hyvin laajalla mittausalueella. Saantoprosentit ovat lähellä sataa, ja suhteellinen keskihajonta todella pientä. Laskujen tulokset on koostettu taulukkoon 14.

#### TAULUKKO 14 Natriumkloridimittausten yhteenvedo

	Laskettu pitoisuus (mg/l)	Mitattu pitoisuus (mg/l)	Saanto- %			RSD %	lkm	F laskettu 0,05	sw- %	sb- %	st- %
		ka	min	max	ka						
QC1	8,0	8,8	108,2	111,2	109,5	1,10	9	50,59575	0,30	1,23	1,26
QC2	48,0	48,0	95,9	102,0	99,9	1,84	9	0,86448	1,87	-	1,87
QC3	144,0	143,9	99,5	100,4	99,9	0,32	9	6,49562	0,21	0,28	0,35
Näyte		8,9	-	-	-	1,10	9	20,25944	0,46	1,15	1,24
0,1ml lisäys	32	31,4	91,7	104,0	98,0	4,57	9	49,42134	1,26	5,07	5,22
0,15ml lisäys	48	47,4	94,5	103,5	98,7	3,37	9	92,60239	0,69	3,80	3,87
0,3ml lisäys	92	97,6	103,5	109,8	106,1	2,53	9	206,61674	0,35	2,89	2,91

F-testi ei toimi hyvin, jos päivien sisäinen hajonta on lähes olematonta, kuten taulukosta nähdään. Lasketut kokonaishajonnat jäävät yhtä lukuun ottamatta reilusti alle viiden prosentin, joten natriumkloridituloksia voidaan F-testin tuloksista huolimatta pitää uusittavuudeltaan hyvinä.

### 7.5.2 Natriumkloraatti

Natriumkloraatista määritetään usein pitoisuuksia, jotka ovat hyvin lähellä mittausalueen alarajaa. Toistokokeissa kontrolliliuosten saantoprosentit olivat keskimäärin todella hyviä, mutta suhteellisen keskihajonta varsinkin pienimmällä pitoisuudella melko suurta. Samansuuruista hajontaa oli myös lisäyksissä, kuten taulukosta 15 nähdään.

TAULUKKO 15 Natriumkloraattimittausten yhteenveto

	Laskettu pitoisuus (mg/l)	Mitattu pitoisuus (mg/l)	Saanto-%			RSD %	lkm	F laskettu 0,05	sw- %	sb- %	st- %
		ka	min	max	ka						
QC1	0,25	0,25	81,6	114,4	98,9	10,71	9	1,64895	9,94	4,62	10,96
QC2	1,50	1,51	97,6	103,5	100,7	2,16	9	0,19885	2,42	-	2,42
QC3	4,5	4,43	97,2	101,0	98,5	1,34	9	1,74123	1,23	0,61	1,37
Näyte		0,08	-	-	-	30,50	9	0,53513	32,45	-	32,45
0,1ml lisäys	1,0	0,95	88,1	124,8	95,4	11,91	9	0,49851	12,73	-	12,73
0,15ml lisäys	1,5	1,39	88,7	97,0	92,9	2,99	9	6,01167	1,99	2,58	3,26
0,3ml lisäys	3,0	2,91	94,7	99,0	97,0	1,65	9	2,99574	1,35	1,10	1,74

Natriumkloraatilla useimpien näytteiden kohdalla päivien sisäinen hajonta oli niin suurta, että päivien välisellä hajonnalla ei ollut tilastollista merkitystä. F-testin oletus pysyi voimassa useammin kuin natriumkloridin kohdalla, mutta kokonaishajonta on suurempaa. Taulukosta löytyy kokonaishajonnalle jopa yli 30 %:n tulos, mutta näytteen pitoisuus oli selvästi alle pienimmän standardin, joten sen tulokset voi jättää huomioimatta.

### 7.5.3 Natriumsulfaatti

Menetelmä toimii hyvin natriumsulfaatin kohdalla. Taulukosta 16 nähdään, että keskihajonta on suurinta lähellä mittausalueen alarajaa, mikä on odotettavissa. F-testin hypoteesi ei pysy voimassa osalla näytteitä, mutta kokonaishajonta on kaikkien näytteiden kohdalla hyväksyttävällä tasolla.

TAULUKKO 16 Natriumsulfaattimittausten yhteenveto

	Laskettu pitoisuus (mg/l)	Mitattu pitoisuus (mg/l)	Saanto- %			RSD %	lkm	F laskettu 0,05	sw- %	sb- %	st- %
		ka	min	max	ka						
QC1	0,50	0,52	94,0	112,8	103,7	5,95	9	1,11698	5,87	1,16	5,98
QC2	3,0	2,97	96,8	103,9	99,1	2,34	9	0,95730	2,36	-	2,36
QC3	9,0	8,82	97,0	99,6	98,0	0,83	9	15,47391	0,39	0,85	0,93
Näyte		4,34	-	-	-	1,70	9	0,69921	1,77	-	1,77
0,1ml lisäys	2,0	2,14	100,2	114,7	106,9	4,21	9	1,64683	3,91	1,81	4,31
0,15ml lisäys	3,0	3,08	99,2	106,0	102,6	2,26	9	19,30406	0,96	2,37	2,55
0,3ml lisäys	6,0	6,20	100,1	108,1	103,4	2,66	9	29,38999	0,93	2,87	3,02

### 7.5.4 Natriumdikromaatti

Natriumdikromaatti on menetelmän ongelmakohta. QC2 ja QC3 antavat hyviä tuloksia, mutta lisäyksiä saantoprosentit ovat heikkoja. Lisäyssi suoran kulmakertoimen perusteella selektiivisyysongelmia ei pitänyt olla. Taulukosta 17 nähdään, että suhteellinen keskihajonta ja kokonaishajonta ovat suuria varsinkin pienillä pitoisuuksilla.

TAULUKKO 17 Natriumdikromaattimittausten yhteenveto

	Laskettu pitoisuus (mg/l)	Mitattu pitoisuus (mg/l)	Saanto-%			RSD %	lkm	F laskettu 0,05	sw- %	sb- %	st- %
		ka	min	max	ka						
QC1	0,50	0,39	63,0	101,0	77,5	16,99	9	0,20957	18,97		18,97
QC2	3,0	3,00	94,8	105,7	100,0	3,70	9	0,08938	4,21		4,21
QC3	9,0	8,95	94,6	102,2	99,4	2,36	9	1,08108	2,33	0,38	2,36
Näyte		0,00	-	-	-	-	9	-	-	-	-
0,1ml lisäys	2,0	1,60	62,0	102,0	79,8	19,98	9	22,07210	7,98	21,15	22,60
0,15ml lisäys	3,0	2,57	67,4	101,3	85,6	14,32	9	7,87563	8,68	13,15	15,75
0,3ml lisäys	6,0	5,57	82,6	99,8	92,8	6,35	9	26,19767	2,35	6,81	7,21

Selektiivisyysongelmaa ei voi näiden mittaustulosten perusteella täysin sulkea pois, mutta se ei aiheuta suurta hajontaa. Dikromaattipiikki on leveä, ja sen integroinnista on vaikea saada toistettavaa. Eluentin koostumusta ei voida muuttaa, koska aikaisemmin eluoituvat ionit eivät silloin erotu toisistaan. Gradienttiamahdollisuutta ei ole, joten dikromaattituloksia ei voi parantaa tekemättä muutoksia laitteeseen.

Menetelmään ei kuulu monimutkaista näytteenkäsittelyä, joten kahdenkymmenen prosentin kokonaishajonta on liian suuri. Pienin dikromaattistandardi on 0,5 mg/l, mutta alle 3 mg/l mittaustulosten hajonta on niin suurta, että niitä ei voi pitää luotettavina.



## 8 YMPÄRISTÖMENETELMÄN MITTAUSTULOKSET

### 8.1 Kalibrintisuorat

Kalibrintiliuokset mitattiin, ja piikkien integroinnit tarkistettiin. Jokaiselle kalibrintisuoralle valittiin paras sovitus. Todettiin, että kalibrintikuvaajat eivät ole lineaarisia. Mittauspisteitä oli riittävän monta toisen asteen yhtälöä varten. Kalibrintikuvaajien yhtälöt ovat kaavan 7 mukaisia.

$$y = ax^2 + bx + c$$

KAAVA 7

a = kaartumista kuvaava arvo

b = kulmakerroin

c = leikkauspiste

Kloridin ja sulfaatin kuvaajat pakotettiin kulkemaan nollan kautta (Quadratic). Bromidin kalibrintikuvaaja on toisen asteen yhtälö, jota ei ole pakotettu kulkemaan nollan kautta (Quadratic with offset). Yhteenveto on koostettu taulukkoon 18, josta löytyy lisäksi korrelaatiokertoimet. Kalibrintikuvaajat ovat liitteessä 4.

TAULUKKO 18 Ympäristömenetelmän kalibrintikuvaajien yhtälöt

	Retentioaika (min)	Tyyppi	Std lkm	r <sup>2</sup>	c	b	a
Kloridi, Cl <sup>-</sup>	3,08	Quad	8	0,9997	0	0,4186	0,0055
Bromidi, Br <sup>-</sup>	4,13	Qoff	8	0,99999	-0,0003	0,1665	0,0022
Sulfaatti, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8,26	Quad	8	0,99992	0	0,3132	0,0023

### 8.2 Retentioajat

Retentioajoille laskettiin keskiarvo ja suhteellinen keskihajonta 179 mittauksen perusteella. Tulokset ovat taulukossa 19. Retentioajat pysyivät samoina ja suhteellinen keskihajonta on pientä.

TAULUKKO 19 Retentioajat

	Keskiarvo (min)	RSD %
Kloridi, Cl <sup>-</sup>	3,04	0,861
Bromidi, Br <sup>-</sup>	4,08	1,391
Sulfaatti, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,873	2,336

### 8.3 Määrittys- ja toteamisrajat

Mitatuista 0,1 mg/l liuoksen toistoista laskettiin keskiarvo ja keskihajonta. Keskihajonnan perusteella lasketut toteamisrajat ja määrittysrajat löytyvät taulukosta 20.

TAULUKKO 20 Määrittys- ja toteamisrajat

	Mitattu pitoisuus (mg/l)		
	Kloridi	Bromidi	Sulfaatti
	0,0981	0,0781	0,1255
	0,0964	0,1072	0,075
	0,0975	0,0841	0,0793
	0,1007	0,083	0,0749
	0,095	0,0908	0,0686
	0,1069	0,1003	0,0872
	0,0971	0,0789	0,0775
	0,0945	0,0841	0,0847
	0,0878	0,0909	0,0814
	0,1015	0,1037	0,0811
Keskiarvo (mg/l)	0,098	0,090	0,084
Keskihajonta (mg/l)	0,005	0,010	0,016
Suht. keskihajonta (%)	5,13	11,55	18,77
Toteamisraja (mg/l)	0,015	0,031	0,047
Määrittysraja (mg/l)	0,050	0,104	0,157

## 8.4 Tulosten vertaaminen Methromilla mitattuihin

Menetelmällä mitattujen tulosten tarkkuutta tutkittiin vertaamalla mitattuja tuloksia Methromilla mitattuihin. Molemmilla laitteilla saadut analyysitulokset koostettiin taulukkoon 21. DX-120:lla mitatut sulfaattitulokset ovat pienempiä kuin Metrohmilla mitatut.

TAULUKKO 21 Mittaustulosten vertailu

Näyte	Kloridi (mg/l)				Sulfaatti (mg/l)			
	Metrohm	DX-120			Metrohm	DX-120		
		r1	r2	ka		r1	r2	ka
2150-1	5	4,76	4,72	4,74	7,5	7,12	7,02	7,07
2291-1	2,5	2,44	2,29	2,365	7,2	6,95	6,86	6,905
2148-3	11	11,53	11,41	11,47	16	15,08	15,72	15,4
2418-5	15	15,1	15,31	15,205	5,8	5,35	5,37	5,36
2507-1	140	141,1	136,3	138,7	12	10,8	10,7	10,75
2509-1	1,6	1,47	1,55	1,51	0,66	0,7	0,67	0,685
2509-3	6,9	6,78	6,28	6,53	0,53	0,53	0,52	0,525
2417-2	33	32,3	32,8	32,55	47	43,85	44,6	44,225
2418-2	13	13,28	13,29	13,285	14	13,38	13,4	13,39
2427-1	13	12,07	12,7	12,385	0,91	0,87	0,89	0,88
2428-2	17	16,74	16,74	16,74	6,6	6,16	6,16	6,16
2428-4	18	17,56	17,65	17,605	14	13,63	13,62	13,625
2506-1	6,8	6,74	6,86	6,8	-	-	-	-
2379-1	18	18,12	17,79	17,955	-	-	-	-

Tulosten tarkempi vertailu tehtiin Excel-ohjelmiston regressioanalyysillä. Metrohm-tulokset sijoitettiin x-akselille ja DX-120-tulokset y-akselille. Tulosparien perusteella piirrettyjen suorien kulmakertoimien pitäisi olla lähellä lukua 1 ja leikkauspisteen lähellä nollaa. Regressiosuorat löytyvät liitteestä 5. Taulukkoon 22 koottiin yhteenveto regressiosuorista.

TAULUKKO 22 Regressioanalyysi

	Kloridi	Sulfaatti
Kulmakerroin	1,0092	1,0609
Leikkauspiste	0,0168	-0,0318
Korrelaatiokerroin	0,9999	0,9996

Regressioanalyysin perusteella menetelmä toimii samalla tavalla molemmilla laitteilla. Lähellä yhtä olevat korrelaatiokertoimet kertovat vahvasta riippuvuudesta tulosten välillä. Menetelmä on akkreditoitu Methrom -ionikromatografilla, joten voidaan todeta, että DX-120:lla mitatut tulokset ovat myös tarkkoja. Bromidia mitataan harvoin, ja sitä ei löytynyt validointiajankohtana analysoiduista näytteistä.

## 8.5 Toistettavuus ja uusittavuus

Toistokokeiden tulokset koostettiin taulukkoon, joka löytyy liitteestä 6. Mittaustuloksista laskettiin kontrolliliuoksille ja lisäyksille saannot ja saantoprosentit sekä keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Kokonaishajonnan määrittämiseksi mittaustuloksille tehtiin Excelissä ANOVA-varianssianalyysit. Näytteistä mitattiin yhdeksän rinnakkaista, joten F-kriittinen on 5,14253.

### 8.5.1 Kloridi

Kloridin toistokokeet onnistuivat hyvin (taulukko 23). Talousveden 1 mg/l -lisäyksessä on ongelmia sekä saannossa että hajonnassa. On mahdollista, että sen matriisissa oli jotain, mikä häiritsee pienien kloridipitoisuuksien mittausta. Talousvesi voi sisältää fluoria, joka eluoituu juuri ennen kloridia. F-testi ei mennyt läpi joillakin näytteillä, mutta kokonaishajonta on yhtä näytettä lukuun ottamatta hyvällä tasolla.

TAULUKKO 23 Kloridin mittaustulosten yhteenveto

	Laskettu pitoisuus (mg/l)	Mitattu pitoisuus (mg/l)	Saanto-%			RSD- %	lkm	F laskettu 0,05	sw- %	sb- %	st- %
		ka	min	max	ka						
QC1	0,5	0,485	92,78	106,18	97,07	4,99	9	8,63638	2,92	4,67	5,51
QC2	2,5	2,469	93,93	109,44	98,76	5,68	9	0,27910	6,27	-	6,27
QC3	12,5	12,695	99,81	102,53	101,56	0,93	9	13,69592	0,46	0,94	1,04
Kaivo 1/2		1,672	-	-	-	5,34	9	3,17107	4,30	3,66	5,65
1mg/l lisäys	1,0	1,039	96,96	114,33	103,93	5,52	9	9,65754	3,10	5,27	6,12
5mg/l lisäys	5,0	5,090	98,33	107,56	101,79	2,69	9	3,29042	2,14	1,87	2,84
Talous 1/2		10,425	-	-	-	1,25	9	8,04745	0,75	1,15	1,38
1mg/l lisäys	1,0	0,891	43,77	130,82	89,11	37,64	9	32,51450	12,63	40,94	42,84
5mg/l lisäys	5,0	5,087	81,01	101,75	101,75	6,45	9	0,49656	6,90	-	6,90

## 8.5.2 Bromidi

Bromidin saantoprosentit ja kokonaishajonnat ovat hyviä (taulukko 24). F-testin perusteella kahden näytteen kohdalla eri päivinä mitatuissa on tilastollisesti merkittävää eroa. Kaivoveteen tehdyllä 1 mg/l -lisäyksellä hajonta on suurta ja pienin saantoprosentti liian pieni, joten matriisissa on voinut olla jotain mittausta häiritsevää.

TAULUKKO 24 Bromidin mittaustulosten yhteenveto

	Laskettu pitoisuus (mg/l)	Mitattu pitoisuus (mg/l)	Saanto-%			RSD- %	lkm	F laskettu 0,05	sw- %	sb- %	st- %
		ka	min	max	ka						
QC1	0,5	0,521	99,00	109,34	104,11	4,04	9	4,91949	2,87	3,28	4,36
QC2	2,5	2,531	93,53	106,79	101,24	3,61	9	0,15888	4,06	-	4,06
QC3	12,5	12,416	96,68	102,50	99,33	1,79	9	0,84271	1,82	-	1,82
Kaivo 1/2		0,000	-	-	-	-	9	-	-	-	-
1mg/l lisäys	1,0	0,984	78,33	111,00	98,39	12,91	9	8,18241	7,72	11,95	14,23
5mg/l lisäys	5,0	5,020	98,31	103,66	100,40	1,68	9	0,03658	1,92	-	1,92
Talous 1/2		0,000	-	-	-	-	9	-	-	-	-
1mg/l lisäys	1,0	0,963	88,28	105,75	96,28	6,74	9	1,97311	6,04	3,44	6,96
5mg/l lisäys	5,0	4,868	92,27	99,56	97,36	3,18	9	52,68769	0,85	3,54	3,64

### 8.5.3 Sulfaatti

Kaikki sulfaatin saannot jäävät keskimäärin alle sadan prosentin, joten tuloksissa on systemaattista virhettä. Mahdollisesti joko kontrollikantaliuokseen tai standardikantaliuokseen käytettävä reagenssi on huono. Samanlainen pieni systemaattinen virhe havaittiin laitteiden mittaustulosvertailussa. Taulukosta 25 nähdään, että pienten lisäysten kohdalla kokonaishajonta on liian suurta, mutta muuten kokonaishajonta on hyvällä tasolla. F-testi ei mennyt läpi joidenkin näytteiden kohdalla.

TAULUKKO 25 Sulfaatin mittaustulosten yhteenveto

	Laskettu pitoisuus (mg/l)	Mitattu pitoisuus (mg/l)	Saanto-%			RSD- %	lkm	F laskettu 0,05	sw- %	sb- %	st- %
		ka	min	max	ka						
QC1	0,5	0,496	94,36	110,58	99,18	4,74	9	0,89058	4,81	-	4,81
QC2	2,5	2,363	89,12	97,60	94,53	2,92	9	4,21248	2,18	2,25	3,13
QC3	12,5	12,121	93,20	98,40	96,97	1,66	9	0,66219	1,73	-	1,73
Järvi 1/250		20,430	-	-	-	0,68	9	1,14350	0,67	0,15	0,68
Kaivo 1/2		4,519	-	-	-	3,07	9	28,67722	1,09	3,31	3,48
1mg/l lisäys	1,0	0,971	62,84	118,95	97,10	21,62	9	2,07702	19,19	11,50	22,37
5mg/l lisäys	5,0	4,900	89,96	102,02	98,00	3,34	9	2,38297	2,88	1,96	3,48
Talous 1/2		0,077	-	-	-	30,79	9	1,06321	30,55	4,43	30,87
1mg/l lisäys	1,0	0,920	85,49	95,29	91,99	3,83	9	11,17413	2,03	3,75	4,26
5mg/l lisäys	5,0	4,456	82,56	93,03	89,13	4,85	9	157,1862	0,77	5,53	5,58

## 9 POHDINTA

Työn tavoitteena oli kahden menetelmän validointi Dionex DX-120 -ionikromatografilla Nab Labs Oy:lle. Menetelmillä mitattiin teollisia näytteitä ja ympäristönäytteitä. Samalla tutkittiin kauan käytössä olleen laitteen toimintakykyä.

Teollinen menetelmä on validoinnin perusteella natriumkloridin, natriumsulfaatin ja natriumklooraatin osalta toimiva. Mitatut tulokset ovat toistettavia ja uusittavia, mutta sertifioidun vertailumateriaalin puuttuessa mittaasepävarmuutta ei pystytty laskemaan. Natriumklooraatista ei pystytty luotettavasti mittaamaan aivan niin pieniä pitoisuuksia kuin joskus olisi tarpeen. Natriumdikromaattimittauksissa oli ongelmia, joille ei laitteen toimintakyvyn rajoissa pystytty tekemään mitään. Ongelmien takia natriumdikromaatin mittausalue jäi hyvin kapeaksi.

Ympäristömenetelmän validointi oli teollisen menetelmän validointia kattavampi, koska tuloksia päästiin vertaamaan toisella laitteella mitattuihin. Kloridia, bromidia ja sulfaattia pystytään mittaamaan mittausalueillaan luotettavasti, uusittavasti ja toistettavasti. Joitakin häiritseviä tekijöitä havaittiin; esimerkiksi talousveden sisältämä fluori voi häiritä kloridimittausta.

Molempien menetelmien mittaustulokset saattaisivat parantua kolonnin vaihdolla tai eluentin koostumusta muuttamalla. Pitkään käytössä olleen analyysikolonnin suorituskyky voi heiketä, vaikka esikolonne pidentää sen käyttöikää. Molemmissa menetelmissä käytössä oleva eluentti ei ole paras mahdollinen. Sen sisältämä 4-syanofenoli saattaa haitata suppressorin toimintaa ja nostaa taustan johtokykyä ja kohinaa. Natriumkarbonaatti–natriumvetykarbonaatteluventti voi toimia myös ilman 4-syanofenolia, jos sopivat pitoisuudet löydetään.

Kokonaisuutena DX-120 toimii edelleen hyvin, vaikka ionikromatografeissa on tapahtunut kehitystä sen käyttöönoton jälkeen. Laitteessa on vanhaa mallia oleva suppressori. Gradientiajo-ominaisuus parantaisi myöhään eluoituvien ionien analysointia. Detektorin lämpötilakontrollista voisi olla hyötyä pienten pitoisuuksien määrittämisessä. Automaattinen näytteensyöttöjärjestelmä parantaisi käytettävyyttä huomattavasti, mutta sillä ei ole vaikutusta mittaustuloksiin.

## LÄHTEET

1. Morganti, A - Becali, S - Castellano, E - Severi, M - Traversi, R - Udisti, R 2007. An improved flow analysis-ion chromatography method for determination of cationic and anionic species at trace levels in Antarctic ice cores. *Analytica Chimica Acta* 603, 190–198.
2. A practical guide to ion chromatography. 2007. SeQuant, Umeå, Sweden. Saatavilla: [http://www.nestgrp.com/pdf/Zp1/Sp1/ION\\_Manual.pdf](http://www.nestgrp.com/pdf/Zp1/Sp1/ION_Manual.pdf) . Hakupäivä 20.4.2013.
3. Eith, C - Kolb, M - Seubert, A - Viehweger, K 2001. Practical Ion Chromatography: An Introduction. Herisau, Switzerland, Metrohm Ltd. Saatavilla: <http://www.melvynbecerra.cl/images/ICPractica.pdf> . Hakupäivä: 20.4.2013.
4. Principles and Troubleshooting Techniques in Ion Chromatography. 2002. Dionex Corporation.
5. Haddad, P - Jackson, P - Shaw, M. 2003. Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity detection. *Journal of chromatography A* 1000, 725–742.
6. Product Manual for Dionex IonPac AS14A and AG14A Columns. 2002. Thermo Scientific
7. Hiltunen, Erkki - Linko, Linnea - Hemminki, Sari - Hägg, Margareta - Järvenpää, Ella - Saarinen, Pertti – Simonen, Seppo – Kärhä, Petri 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. Espoo: Mikes, Metrologian neuvottelukunta
8. Ehder, Tapio 2005. Kemian metrologian opas. Helsinki: Metrologian neuvottelukunta. Saatavissa: [http://www.mikes.fi/documents/upload/j6\\_05\\_b5\\_nettiin.pdf](http://www.mikes.fi/documents/upload/j6_05_b5_nettiin.pdf). Hakupäivä 10.3.2013.
9. Välimäki, Ilkka. 2009 Laboratorion laatutoiminta. Opintojakson luentomateriaali 2009. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu, tekniikan yksikkö.
10. Menetelmäohje O-EC-LAK-174. 2010. Nab Labs Oy
11. Menetelmäohje O-EC-LAK-186. 2008. Nab Labs Oy
12. Menetelmä O-Y-061: Liuenneiden anionien määrittäminen ionikromatografialla. 2012. Nab Labs Oy



## LIITTEET

Liite 1 Teollisen menetelmän kalibroinnit ja residuaalit

Liite 2 Teollisen menetelmän lisäyssuorat

Liite 3 Teollisen menetelmän toistokokeet

Liite 4 Ympäristömenetelmän kalibroinnit

Liite 5 Ympäristömenetelmän regressiosuorat

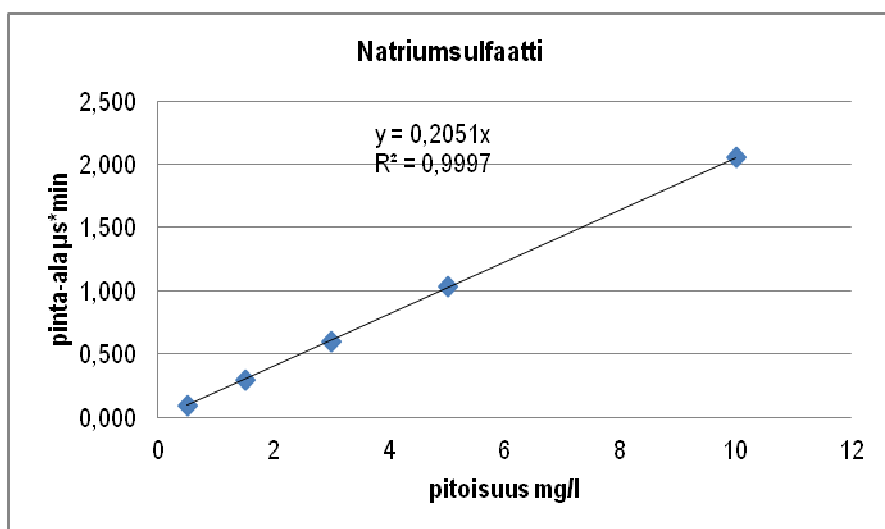
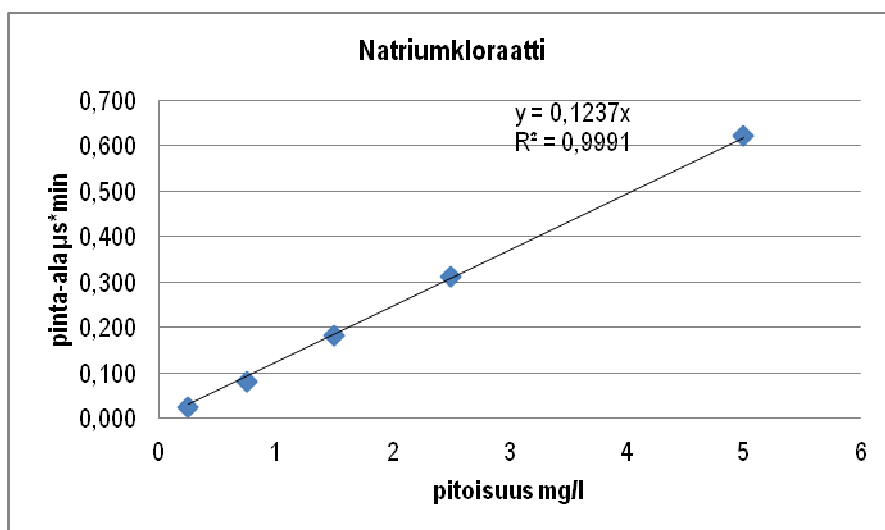
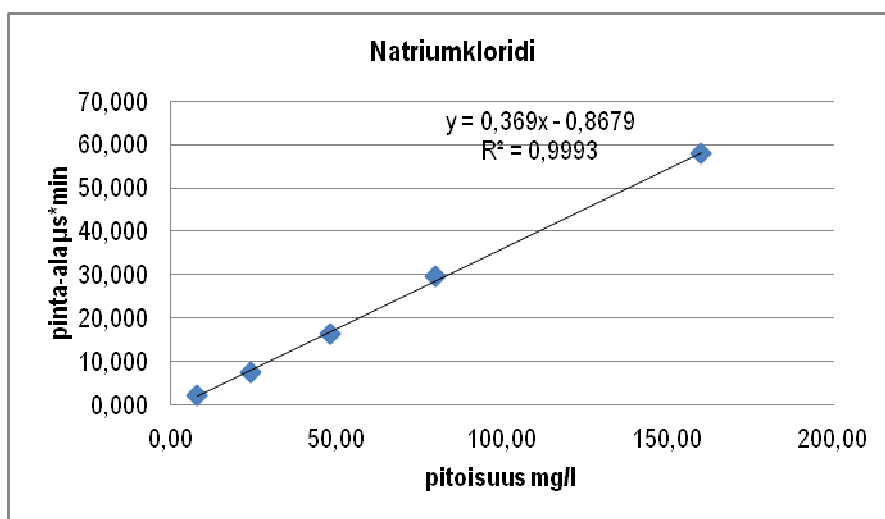
Liite 6 Ympäristömenetelmän toistokokeet

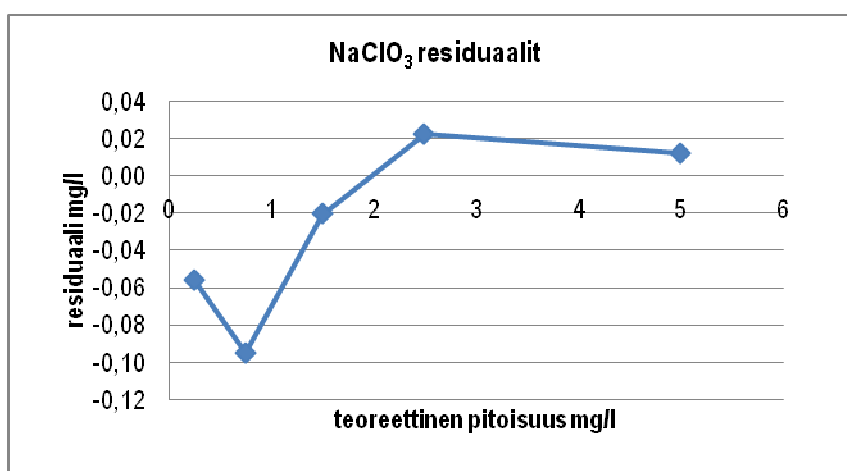
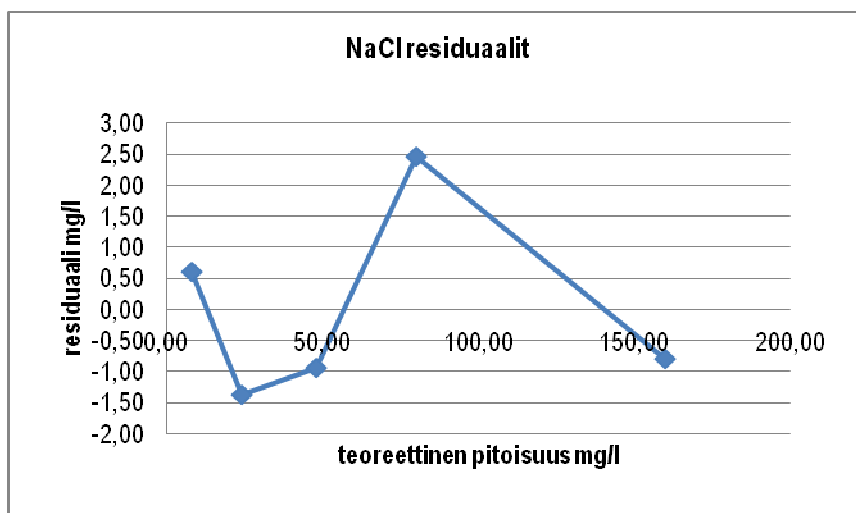
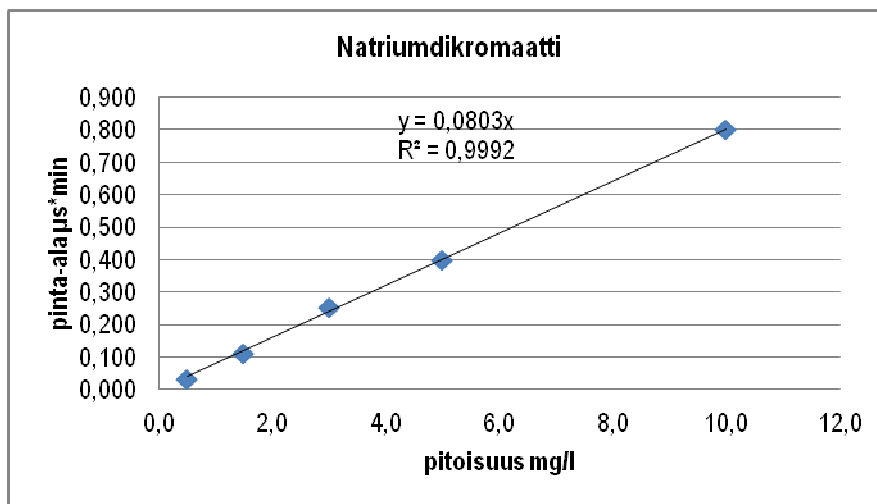
Natriumkloridi				
std	Teoreettinen pitoisuus (mg/l)	Pinta-ala ( $\mu\text{s} \cdot \text{min}$ )	Laskettu pitoisuus (mg/l)	Poikkeama (mg/l)
1	8,00	2,307	8,61	0,61
2	24,0	7,484	22,63	-1,37
3	48,0	16,499	47,07	-0,93
4	80,0	29,562	82,47	2,47
5	160,0	57,878	159,20	-0,80

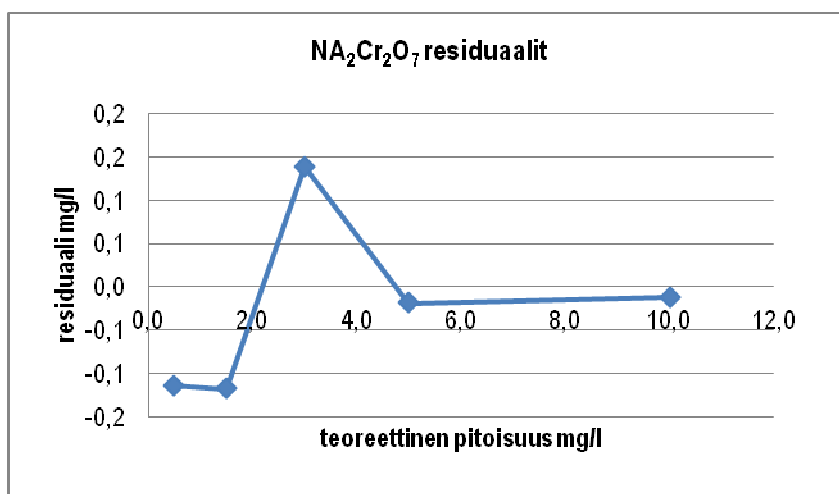
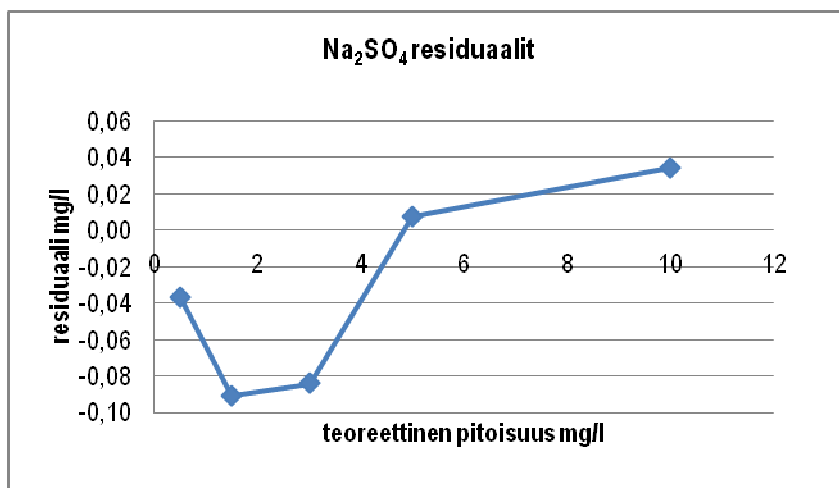
Natriumkloraatti				
std	Teoreettinen pitoisuus (mg/l)	Pinta-ala ( $\mu\text{s} \cdot \text{min}$ )	Laskettu pitoisuus (mg/l)	Poikkeama (mg/l)
1	0,25	0,024	0,19	-0,06
2	0,75	0,081	0,65	-0,10
3	1,5	0,183	1,48	-0,02
4	2,5	0,312	2,52	0,02
5	5,0	0,620	5,01	0,01

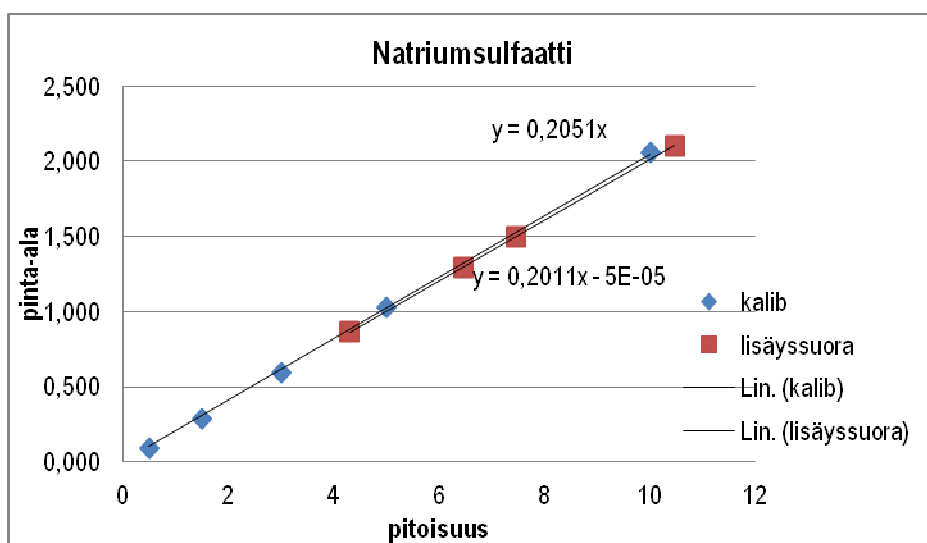
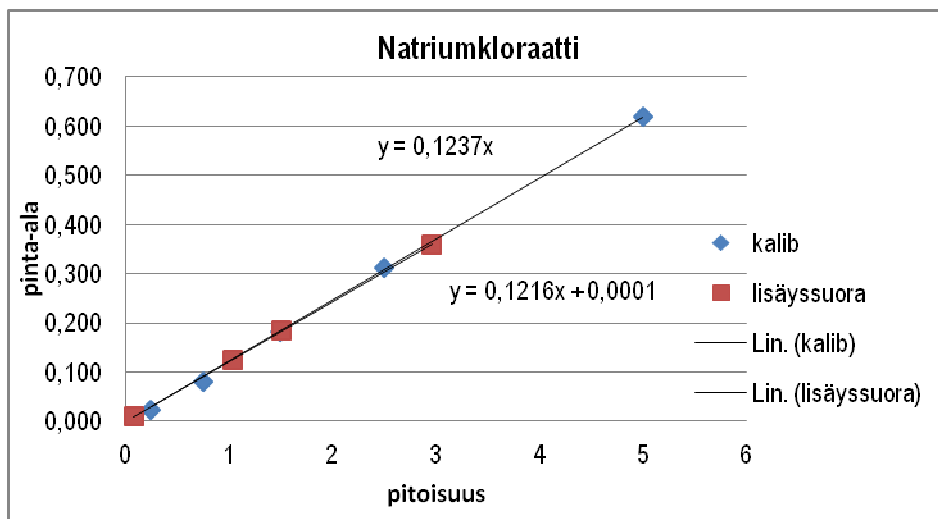
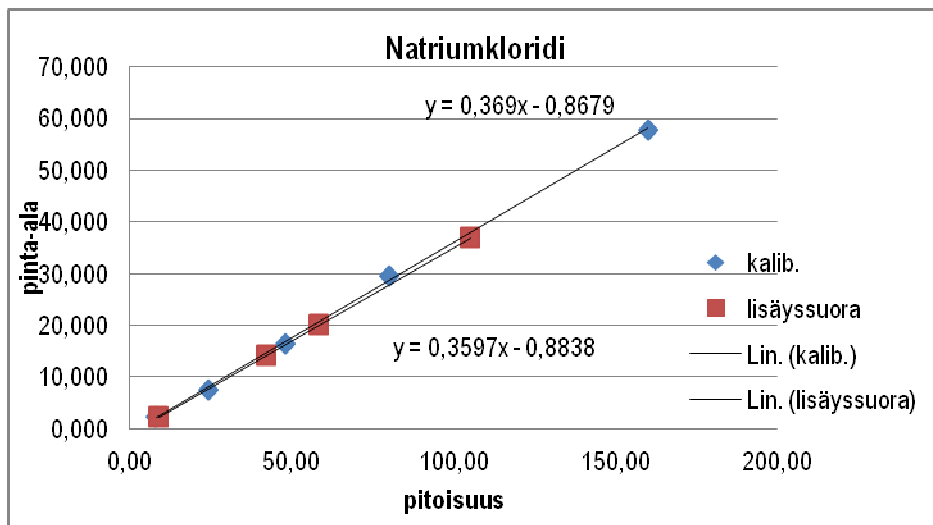
Natriumsulfaatti				
std	Teoreettinen pitoisuus (mg/l)	Pinta-ala ( $\mu\text{s} \cdot \text{min}$ )	Laskettu pitoisuus (mg/l)	Poikkeama (mg/l)
1	0,5	0,095	0,46	-0,04
2	1,5	0,289	1,41	-0,09
3	3,0	0,598	2,92	-0,08
4	5,0	1,027	5,01	0,01
5	10,0	2,058	10,03	0,03

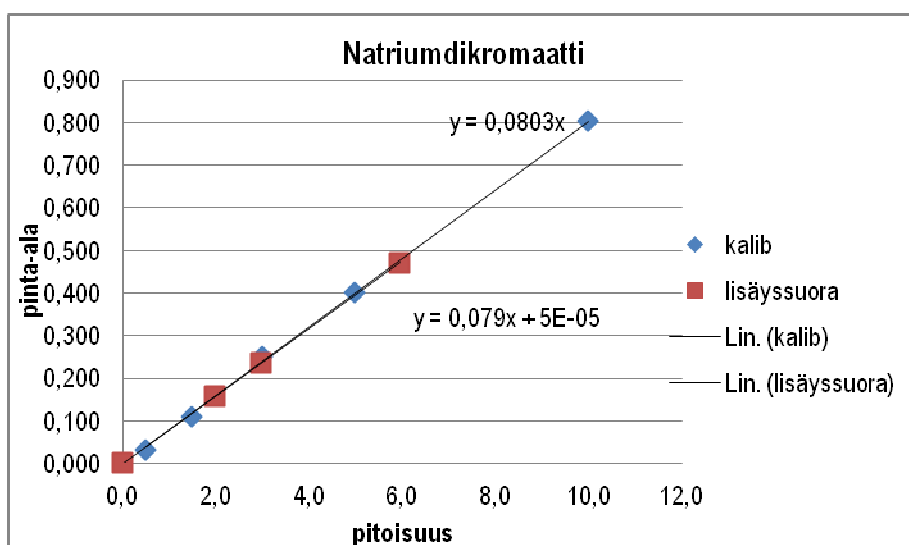
Natriumdikromaatti				
std	Teoreettinen pitoisuus (mg/l)	Pinta-ala ( $\mu\text{s} \cdot \text{min}$ )	Laskettu pitoisuus (mg/l)	Poikkeama (mg/l)
1	0,5	0,031	0,39	-0,1
2	1,5	0,111	1,38	-0,1
3	3,0	0,252	3,14	0,1
4	5,0	0,400	4,98	0,0
5	10,0	0,802	9,99	0,0











	Päivä 1						
	Kontrolli (mg/l)			Näyte (mg/l)			
	QC1	QC2	QC3	PK	PK+0,1ml	PK+0,15ml	PK+0,3ml
<b>Natriumkloridi</b>	8,738	47,749	143,626	8,836	41,864	57,794	105,019
	8,688	47,615	143,832	8,742	41,970	58,582	105,457
	8,722	47,598	143,626	8,834	42,205	58,305	104,906
<b>Natriumkloraaatti</b>	0,234	1,470	4,388	0,090	1,026	1,496	2,961
	0,204	1,497	4,545	0,074	1,040	1,502	2,970
	0,257	1,552	4,398	0,078	1,027	1,538	2,950
<b>Natriumsulfaatti</b>	0,516	2,937	8,783	4,376	6,473	7,456	10,518
	0,472	2,904	8,733	4,313	6,453	7,455	10,431
	0,530	2,964	8,787	4,212	6,419	7,409	10,461
<b>Natriumdikromaatti</b>	0,466	3,001	9,201		2,039	2,882	5,960
	0,358	3,172	8,515	-	2,008	3,035	5,990
	0,320	2,845	8,832	-	1,908	3,039	5,915

	Päivä 2						
	Kontrolli (mg/l)			Näyte (mg/l)			
	QC1	QC2	QC3	PK	PK+0,1ml	PK+0,15ml	PK+0,3ml
<b>Natriumkloridi</b>	8,659	48,880	144,363	6,725	40,146	55,862	109,453
	8,657	48,271	144,532	6,688	40,097	56,141	109,926
	8,720	46,018	144,381	6,703	39,857	55,974	109,972
<b>Natriumkloraaatti</b>	0,286	1,550	4,436	0,071	0,993	1,474	3,035
	0,251	1,526	4,478	0,064	1,011	1,524	3,040
	0,265	1,488	4,492	0,087	0,972	1,453	3,033
<b>Natriumsulfaatti</b>	0,535	2,950	8,879	4,415	6,634	7,520	10,823
	0,564	2,975	8,885	4,381	6,531	7,472	10,692
	0,520	3,117	8,966	4,325	6,485	7,440	10,738
<b>Natriumdikromaatti</b>	0,315	2,949	8,992	-	1,364	2,580	5,471
	0,408	3,117	9,092	-	1,709	2,561	5,651
	0,505	2,993	9,179	-	1,373	2,022	5,559

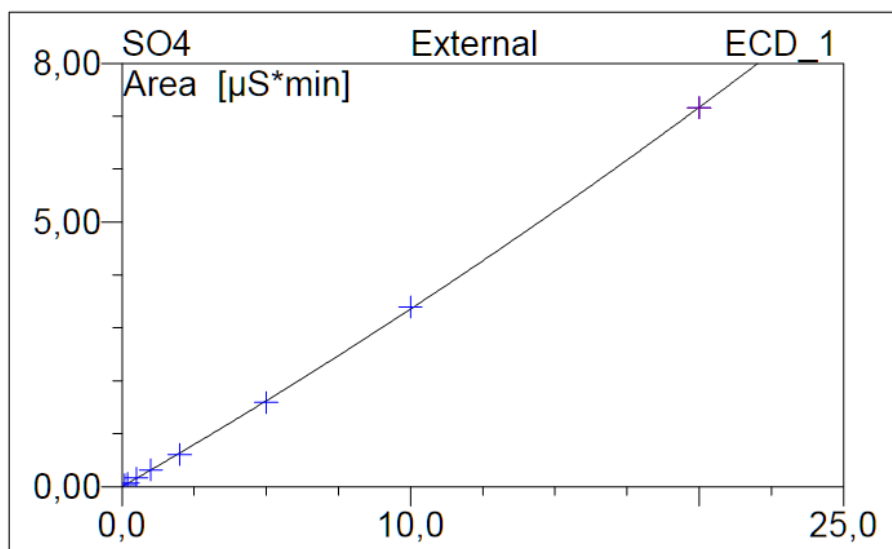
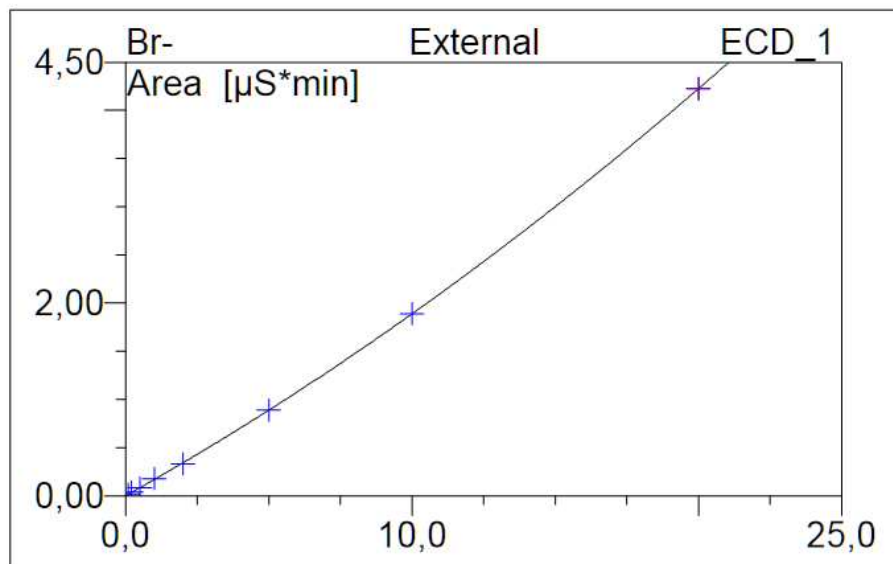
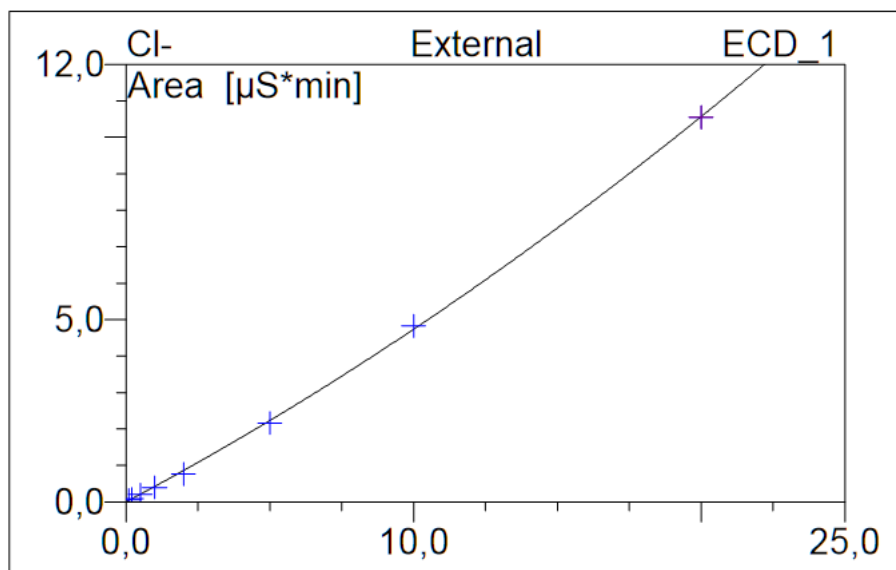


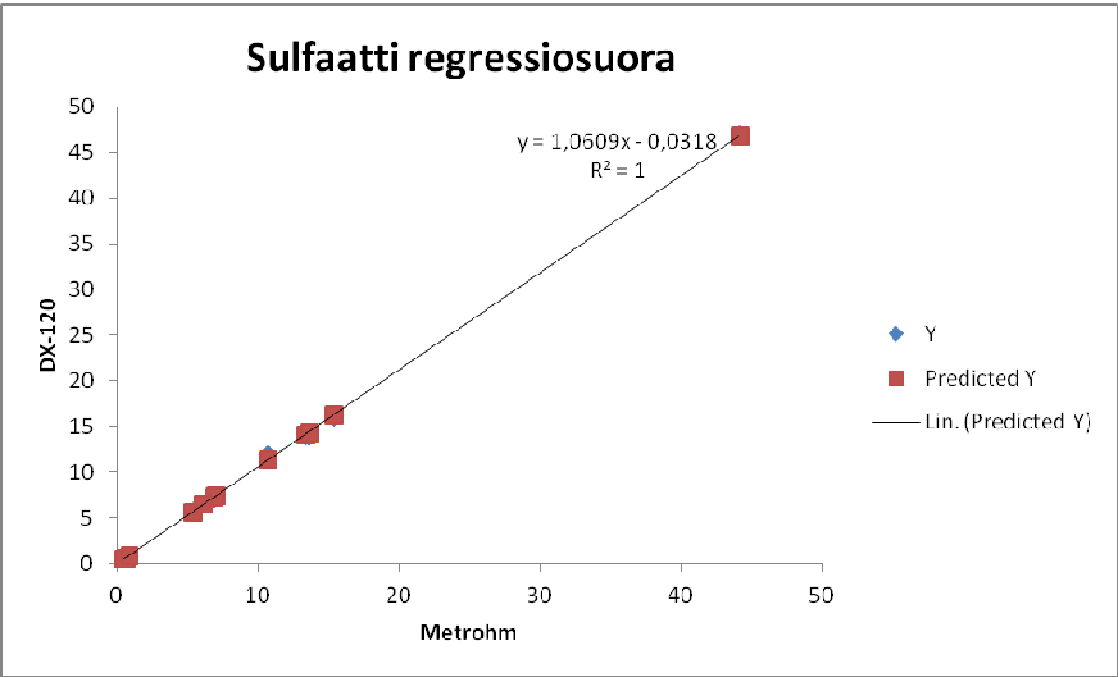
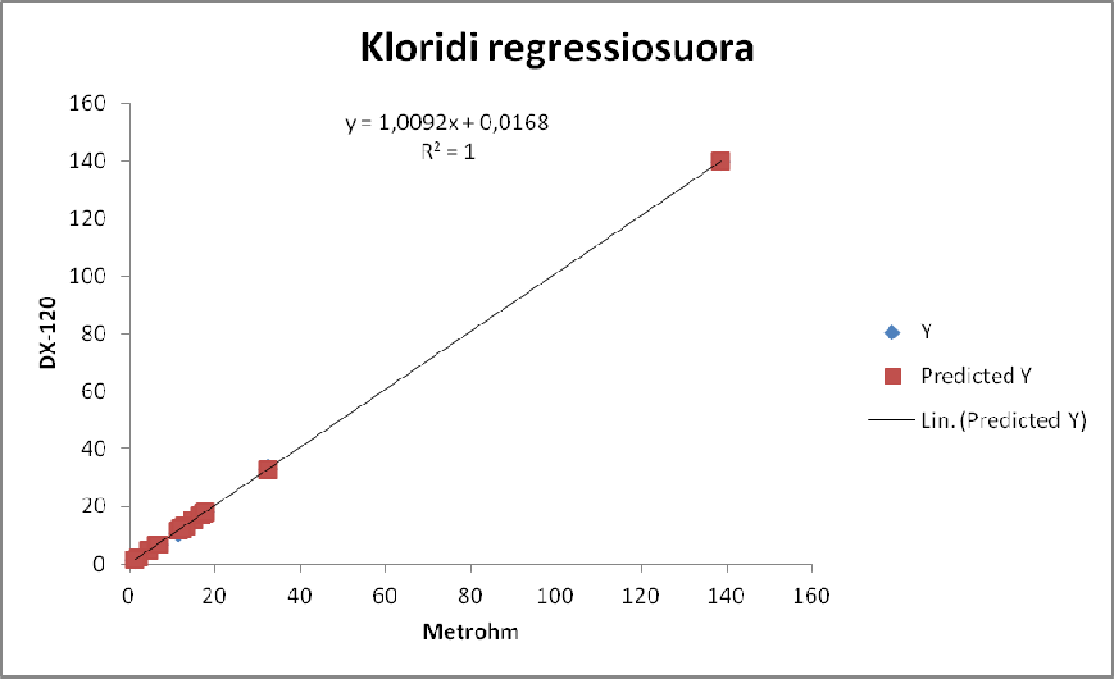
	Päivä 3						
	Kontrolli (mg/l)			Näyte (mg/l)			
	QC1	QC2	QC3	PK	PK+0,1ml	PK+0,15ml	PK+0,3ml
<b>Natriumkloridi</b>	8,877	48,940	144,192	6,623	39,530	54,584	104,839
	8,873	48,324	143,257	6,625	38,259	55,038	104,976
	8,897	48,296	143,409	6,597	38,710	54,297	104,178
<b>Natriumkloriatti</b>	0,217	1,533	4,407	0,148	1,332	1,457	3,055
	0,273	1,464	4,372	0,071	0,965	1,432	2,925
	0,239	1,515	4,384	0,070	0,974	1,414	2,961
<b>Natriumsulfaatti</b>	0,543	3,056	8,791	4,453	6,573	7,336	10,469
	0,515	2,940	8,768	4,305	6,344	7,316	10,348
	0,470	2,914	8,797	4,280	6,397	7,348	10,419
<b>Natriumdikromaatti</b>	0,411	2,975	8,973	-	1,372	2,557	5,241
	0,370	3,094	8,853	-	1,358	2,162	4,954
	0,335	2,862	8,879	-	1,239	2,284	5,350

Kloridi		
std	Teoreettinen pitoisuus (mg/l)	Pinta-ala ( $\mu\text{s} \cdot \text{min}$ )
1	0,10	0,058
2	0,2	0,080
3	0,5	0,199
4	1,0	0,397
5	2,0	0,762
6	5,0	2,162
7	10,0	4,826
8	20,0	10,547

Bromidi		
std	Teoreettinen pitoisuus (mg/l)	Pinta-ala ( $\mu\text{s} \cdot \text{min}$ )
1	0,10	0,015
2	0,2	0,037
3	0,5	0,080
4	1,0	0,177
5	2,0	0,332
6	5,0	0,890
7	10,0	1,889
8	20,0	4,244

Sulfaatti		
std	Teoreettinen pitoisuus (mg/l)	Pinta-ala ( $\mu\text{s} \cdot \text{min}$ )
1	0,10	0,037
2	0,2	0,062
3	0,5	0,161
4	1,0	0,317
5	2,0	0,608
6	5,0	1,588
7	10,0	3,393
8	20,0	7,161





## YMPÄRISTÖMENETELMÄN TOISTOKOKEET

LIITE 6/1

	QC1 (mg/l)			QC2 (mg/l)			QC3 (mg/l)		
	päivä 1	päivä 2	päivä 3	päivä 1	päivä 2	päivä 3	päivä 1	päivä 2	päivä 3
<b>Kloridi</b>	0,473	0,518	0,480	2,418	2,370	2,354	12,574	12,813	12,751
	0,484	0,490	0,464	2,736	2,348	2,589	12,476	12,767	12,817
	0,465	0,531	0,464	2,416	2,611	2,378	12,609	12,686	12,763
<b>Bromidi</b>	0,504	0,539	0,531	2,338	2,475	2,565	12,515	12,813	12,427
	0,495	0,536	0,497	2,576	2,493	2,572	12,085	12,430	12,295
	0,500	0,536	0,547	2,670	2,560	2,532	12,242	12,287	12,650
<b>Sulfaatti</b>	0,501	0,502	0,553	2,434	2,294	2,440	12,188	12,142	12,180
	0,472	0,490	0,494	2,350	2,358	2,356	11,650	12,154	12,215
	0,489	0,477	0,486	2,390	2,228	2,420	12,289	11,972	12,300

	Järvi 1/250 (mg/l)		
	päivä 1	päivä 2	päivä 3
<b>Kloridi</b>	0,000	0,000	0,000
	0,000	0,000	0,000
	0,000	0,000	0,000
<b>Bromidi</b>	0,000	0,000	0,000
	0,000	0,000	0,000
	0,000	0,000	0,000
<b>Sulfaatti</b>	20,511	20,552	20,380
	20,432	20,684	20,309
	20,446	20,239	20,313

	Kaivo ½ (mg/l)			Kaivo 1/2+1mg/l			Kaivo 1/2+5mg/l		
	päivä 1	päivä 2	päivä 3	päivä 1	päivä 2	päivä 3	päivä 1	päivä 2	päivä 3
<b>Kloridi</b>	1,558	1,810	1,629	2,652	2,746	2,711	6,714	6,689	6,743
	1,561	1,703	1,640	2,642	2,729	2,815	6,909	6,746	6,694
	1,754	1,759	1,636	2,647	2,711	2,750	7,050	6,722	6,588
<b>Bromidi</b>	0,000	0,000	0,000	0,939	1,081	1,043	5,183	4,984	5,090
	0,000	0,000	0,000	0,806	1,081	1,096	4,929	4,998	5,005
	0,000	0,000	0,000	0,783	0,917	1,110	4,915	5,078	4,996
<b>Sulfaatti</b>	4,358	4,688	4,635	5,474	5,696	5,708	9,425	9,451	9,620
	4,337	4,620	4,526	5,439	5,697	5,446	9,017	9,458	9,508
	4,338	4,562	4,605	5,199	5,603	5,147	9,398	9,444	9,448

	Talous ½ (mg/l)			Talous 1/2+1mg/l			Talous 1/2+5mg/l		
	päivä 1	päivä 2	päivä 3	päivä 1	päivä 2	päivä 3	päivä 1	päivä 2	päivä 3
<b>Kloridi</b>	10,356	10,546	10,531	10,908	11,733	11,536	15,108	15,513	14,812
	10,326	10,431	10,484	10,863	11,636	11,497	15,027	14,812	15,132
	10,166	10,403	10,582	10,923	11,44	11,31	14,475	14,933	15,477
<b>Bromidi</b>	0,000	0,000	0,000	0,9286	0,9149	0,923	4,6412	4,9632	4,9782
	0,000	0,000	0,000	0,9293	1,0505	0,9506	4,6137	4,9447	4,9763
	0,000	0,000	0,000	0,8828	1,0575	1,0284	4,7476	4,9691	4,9779
<b>Sulfaatti</b>	0,108	0,107	0,087	0,9784	0,9933	1,006	4,2788	4,6671	4,7288
	0,097	0,073	0,042	0,9321	1,0265	1,0301	4,2052	4,6307	4,7016
	0,069	0,052	0,061	0,9561	1,024	1,0272	4,2629	4,6737	4,6533